

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年3月21日(21.03.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/058256 A1

(51) 国際特許分類:
C07H 1/00 (2006.01) C13K 1/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/033628

(22) 国際出願日: 2023年9月14日(14.09.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2022-146465 2022年9月14日(14.09.2022) JP

(71) 出願人: 大阪ガスケミカル株式会社
(OSAKA GAS CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP];
〒5500023 大阪府大阪市西区千代崎三丁目南2番37号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 千代 健文 (CHISHIRO, Takefumi);
〒5500023 大阪府大阪市西区千代崎三丁目南2番37号 大阪ガスケミカル株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人三枝国際特許事務所
(SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜コニシビル Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,

LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MONOSACCHARIDE OR OLIGOSACCHARIDE FROM POLYSACCHARIDE, SOLUTION USED IN SAID PRODUCTION METHOD, AND COMPOSITION INCLUDING MONOSACCHARIDE OR OLIGOSACCHARIDE

(54) 発明の名称: 多糖から単糖又はオリゴ糖を製造する方法、該製造方法に用いられる溶解液、並びに単糖若しくはオリゴ糖を含む組成物

(57) Abstract: Provided is a method for dissolving a polysaccharide such as cellulose under acidic and mild conditions using a solution containing hydrochloric acid and zinc chloride, wherein the hydrogen chloride concentration in the hydrochloric acid is 7-12 mol/L, the zinc chloride content is 2-10 mol/L, and the total amount of the hydrogen chloride concentration in the hydrochloric acid and the zinc chloride content is 13-20 mol/L. Also provided is a method for converting a polysaccharide such as cellulose into a monosaccharide or an oligosaccharide under acidic and mild conditions.

(57) 要約: 塩酸及び塩化亜鉛を含有し、前記塩酸中の塩化水素濃度が7~12 mol/Lであり、前記塩化亜鉛の含有量が2~10 mol/Lであり、前記塩酸中の塩化水素濃度と、前記塩化亜鉛の含有量との合計量が13~20 mol/Lである溶解液を使用することで、セルロースをはじめとする多糖を酸性かつ穏和な条件で溶解させる方法、及びセルロースをはじめとする多糖を酸性かつ穏和な条件で単糖又はオリゴ糖へと変換できる。



WO 2024/058256 A1

明 細 書

発明の名称：

多糖から単糖又はオリゴ糖を製造する方法、該製造方法に用いられる溶解液、並びに単糖若しくはオリゴ糖を含む組成物

技術分野

[0001] 本発明は、多糖から単糖又はオリゴ糖を製造する方法、該製造方法に用いられる溶解液、並びに単糖若しくはオリゴ糖を含む組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、気候変動問題が大きくクローズアップされるようになり、その対応策として、温室効果ガスである二酸化炭素の排出を可能な限り抑制した、持続可能型社会の構築が急務となっている。特に炭素循環に関わる技術は、文明活動で排出された二酸化炭素を生物あるいは化学的に固定化し、資源として再度使用する、いわゆるカーボンニュートラルが二酸化炭素排出削減に極めて大きく寄与することから、積極的に研究開発が行われている分野である。地球上で二酸化炭素を生物的に固定化するプロセスの中で大きな割合を占めるのは植物による光合成であり、その主生成物はセルロースで、バイオマス資源の30～40%を占めるとされている。カーボンニュートラル実現のために、セルロースの有効利用技術の確立が望まれている。他にも、セルロースの類縁体として甲殻類のからに含まれるキチンや藻類に含まれるアルギン酸等、多糖類と称される一群の物質がバイオマスには含まれており、これらの効率的な利用も、カーボンニュートラル実現に必須である。さらに、再生セルロースや酢酸セルロース等、人工的なセルロースの誘導体についても、効率的な再資源化ができればカーボンニュートラルに寄与すると考えられる。

[0003] セルロースはグルコースが1, 4-グリコシド結合で連結した直線状高分子からなり、高分子間で多点の水素結合を形成した強固な結晶構造を有するため、水及び多くの溶媒に不溶であり、多くの化学反応に対しても安定であ

る。この特性を生かしたセルロースの用途は多岐にわたる。

[0004] 不溶性のセルロースを高分子のまま可溶化する技術も知られており、これを用いてセルロースを溶解後加工又は誘導体化する技術は古くから用いられている。例えば、特許文献1に示されるように、水酸化ナトリウム等の強アルカリ水溶液に対してはアルカリセルロースとなり溶解する。この現象を利用して、水酸基を化学的に修飾することによりセルロース誘導体である酢酸セルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース及びこれらの塩類等が合成されている。セルロースはアルカリとアンモニア、銅塩の混合水溶液にも溶解し、この現象を利用して銅アンモニアレーヨンが製造されている。

[0005] そのほかにセルロースを溶解させる液体として、特許文献2に示されるようなイオン性液体が近年開発されている。

[0006] 一方、高分子であるセルロースを加水分解していくことで最終的には単量体であるグルコースを得ることができる。

[0007] セルロースから得られたグルコースは、特許文献3に示されるように、例えばバイオエタノール原料として用いることができ、セルロースの有効利用技術の確立に大きく寄与する。さらにグルコースは界面活性剤などの合成化学品や、食品及び食品添加物や、医薬品等の原料として重要な物質である。

[0008] この加水分解反応は酸性条件下で進行するため、セルロースを効率よく分解してグルコースを得ようとするれば、酸性の水溶液にセルロースを溶解させる必要があった。セルロースを溶解させるためには、74質量%以上の濃度の硫酸、42質量%以上の濃度の塩酸が必要であることが知られている。

[0009] セルロースを溶解させずともグルコースにすることは、例えば、特許文献4及び5に示されるように可能ではあるが、高温高圧条件で、適切な触媒が必要であるため、汎用性がない。

[0010] このため、セルロースからグルコースを得る方法として研究されているのは、特許文献3に示されるような酵素反応を用いるものが近年の主流である。これは比較的温和な条件で進行し得るため、化学的手法による方法よりは

事業化の可能性があると思われ、近年実証試験が進められている段階である。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1：特開平9－316101号公報
特許文献2：特表2005－506401号公報
特許文献3：特開2011－045277号公報
特許文献4：特開平10－327900号公報
特許文献5：特開2006－129735号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] 前述の通り、セルロースを加水分解して得られるグルコースは有用な物質であり、バイオマスの有効活用の観点からも、セルロースの溶解は重要な課題である。しかしながらグルコースは通常、食用可能であるでんぷんを加水分解して製造されており、バイオエタノール原料や界面活性剤等の合成化学品や、食品及び食品添加物や、医薬品等、非可食性物質の原料として用いようとすると、食料生産と競合してしまうという問題がある。
- [0013] セルロースからグルコースを得る目的でセルロースの溶解を企図した場合、従来の方法では困難である。例えば、硫酸を用いる方法では、74質量%以上の硫酸の場合は溶解時の著しい発熱を伴い制御が難しい。42質量%以上の塩酸の場合は大気圧下での溶解度を上回る濃度であるため、この濃度を維持するために塩化水素ガス加圧下で実施する必要がある、操作上大きな危険と困難が伴う。
- [0014] セルロースの加水分解は前述の通り、通常酸性条件で進行するため、強アルカリ等の塩基性溶液にセルロースを溶解させたとしても、グルコースへの加水分解は極めて遅い。触媒として酸を添加しても中和されて触媒機能を発揮しないか、セルロースが析出してしまう。このため、グルコースを得る目

的でセルロースを溶解するのに、塩基性の溶液は不向きである。

[0015] セルロースをイオン性液体に溶解する場合も、加水分解の触媒として酸を添加すると、溶媒であるイオン性化合物が分解する懸念がある。また、イオン性液体へのセルロースの溶解は高温下でなされることが多く、効率的とは言えない。

[0016] セルロースの溶解を諦め、不均一なまま加水分解によってグルコースを得ることを企図して希酸を用いる方法では、反応に長時間かかること、あるいは加圧条件で実施するために密閉容器での反応となり、生産性が低いという問題がある。触媒の改良や、活性炭等を使用する方法でもこの問題を十分に解決したとは言い難く、普及には至っていない。

[0017] 酵素を用いた反応は、触媒活性の高い酵素は天然からは十分に得られず、微生物培養による酵素産生が必要なため高価となること、酵素による不測の副反応を抑制するために酵素の失活処理など後工程に煩雑さが加わること、という問題がある。

[0018] いずれの手法も、技術の普及にはセルロースの化学的安定性が障壁となる。従来提案されていた手法はその解決策として、反応性の高い試剤を用いて操作性の困難を生じるか、反応性の低い試剤を用いて反応条件を過酷とするか、のいずれかであった。このため、酸性かつ穏和な条件でセルロースを溶解し、グルコースへと変換できる技術の開発が望まれていた。合わせて、バイオマスの再資源化や廃棄物の削減の観点から、セルロースと類似の分子構造を持つ他の難溶性多糖類、例えばキチンやキトサン等についても、同様に酸性かつ穏和な条件で溶解し、構成する単糖もしくはオリゴ糖へと変換できる技術の開発が望まれていた。

[0019] 本発明は、セルロースをはじめとする多糖を酸性かつ穏和な条件で溶解させる方法、及びセルロースをはじめとする多糖を酸性かつ穏和な条件で単糖又はオリゴ糖へと変換できる方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0020] 本発明者は、上記の課題に鑑み、鋭意研究を重ねてきた。その結果、塩酸

及び塩化亜鉛を所定量含有する溶解液が、温和な条件で、セルロースをはじめとする多糖溶解し得るとともに、単糖又はオリゴ糖へと変換させることができることを見出した。また、この溶解液はセルロース以外の難溶性多糖類をも溶解し、同様に、単糖又はオリゴ糖まで加水分解できることも見出した。本発明は、このような知見に基づきさらに研究を重ね完成させたものである。本発明は、以下の構成を包含する。

項 1. 塩酸及び塩化亜鉛を含有し、

前記塩酸中の塩化水素濃度が $7 \sim 12 \text{ mol/L}$ であり、

前記塩化亜鉛の含有量が $2 \sim 10 \text{ mol/L}$ であり、

前記塩酸中の塩化水素濃度と、前記塩化亜鉛の含有量との合計量が、 $13 \sim 20 \text{ mol/L}$ である、溶解液。

項 2. 糖化液である、項 1 に記載の溶解液。

項 3. 多糖溶解液である、項 1 に記載の溶解液。

項 4. さらに、触媒を含有する、項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の溶解液。

項 5. 前記触媒が、 α -ヒドロキシカルボン酸及び／又は α -ヒドロキシスルホン酸を含有する、項 4 に記載の溶解液。

項 6. 前記多糖が、セルロース、ヘミセルロース、酢酸セルロース、キチン、キトサン、ムコ多糖類、アルギン酸、キサンタンガム、ジェランガム、ペクチン、カラギーナン、アラビアガム、スクシノグリカン、ガードラン、ローカストビーンガム、グァーガム、タラガム、タマリンドシードガム、プルラン、大豆多糖類、ゼラチン、寒天及びカルボキシメチルセルロース、並びにこれらの塩よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の溶解液。

項 7. 前記塩化亜鉛の含有量が、前記塩酸中の塩化水素 1 モルに対して、 $0.1 \sim 3.0$ モルである、項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の溶解液。

項 8. 項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の溶解液の製造方法であって、

(1) 濃度が $7 \sim 12 \text{ mol/L}$ である塩酸と、前記塩化亜鉛とを、前記塩化亜鉛の含有量が $2 \sim 10 \text{ mol/L}$ となり、前記塩酸中の塩化水素濃度と

前記塩化亜鉛の含有量との合計量が $13 \sim 20 \text{ mol/L}$ となるように混合する工程

を備える、製造方法。

項 9. さらに、

(2) 前記工程 (1) で得られた混合物と触媒とを混合する工程

を備える、項 8 に記載の製造方法。

項 10. 塩酸、塩化亜鉛、並びに単糖若しくはオリゴ糖を含有し、

請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の溶解液と多糖とを混合することにより得られる、組成物。

項 11. 単糖又はオリゴ糖を製造する方法であって、

項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の溶解液と、多糖とを混合する工程を備える、製造方法。

項 12. 多糖を溶解させる方法であって、

項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の溶解液と、多糖とを混合する工程を備える、方法。

項 13. 項 11 又は 12 に記載の方法を行う糖精製品の製造装置であって、前記溶解液を供給する溶解液供給手段と、

前記多糖を供給する多糖供給手段と、

前記溶解液と前記多糖とを混合する混合手段と、を備える、製造装置。

項 14. さらに、

触媒を供給する触媒供給手段

を備える、項 13 に記載の製造装置。

項 15. さらに、

前記混合手段によって得られた単糖又はオリゴ糖を分離する分離手段と、

前記分離手段によって分離された単糖又はオリゴ糖を水に溶解させて糖液とする溶解手段と、

を備える、項 13 又は 14 に記載の製造装置。

項 16. さらに、

前記溶解手段によって得られた糖液を酵母又は化学反応によって変換させる
変換手段と、

前記変換手段によって得られる生成物を分離精製する手段と、
を備える、項 15 に記載の製造装置。

項 17. 前記糖精製品が、バイオアルコール、バイオアルカン、合成化学品
、食品、食品添加物、及び医薬品よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種で
ある、項 13～16 のいずれか 1 項に記載の製造装置。

項 18. 項 11 又は 12 に記載の方法を行う糖精製品の製造システムであっ
て、

前記溶解液を供給する溶解液供給工程と、
前記多糖を供給する多糖供給工程と、
前記溶解液と前記多糖とを混合する混合工程と、
を備える、製造システム。

項 19. さらに、

触媒を供給する触媒供給工程
を備える、項 18 に記載の製造システム。

項 20. さらに、

前記混合工程によって得られた単糖又はオリゴ糖を分離する分離工程と、
前記分離工程によって分離された単糖又はオリゴ糖を水に溶解させて糖液と
する溶解工程と、
を備える、項 18 又は 19 に記載の製造システム。

項 21. さらに、

前記溶解工程によって得られた糖液を酵母又は化学反応によって変換させる
変換工程と、
前記変換工程によって得られる生成物を分離精製する工程と、
を備える、項 20 に記載の製造システム。

項 22. 前記糖精製品が、バイオアルコール、バイオアルカン、合成化学品

、食品、食品添加物、及び医薬品よりなる群から選ばれる少なくとも１種である、項１８～２１のいずれか１項に記載の製造システム。

項２３．項１１又は１２に記載の方法を行う廃棄物の削減装置であって、
前記溶解液を供給する溶解液供給手段と、
前記多糖を供給する多糖供給手段と、
前記溶解液と前記多糖とを混合する混合手段と、
を備える、削減装置。

項２４．さらに、
前記混合手段によって得られた単糖又はオリゴ糖と、不溶の廃棄物とを分離する分離手段と、
前記分離手段によって分離された単糖又はオリゴ糖を水に溶解させて糖液とする溶解手段と、
前記溶解手段によって得られた糖液から、単糖又はオリゴ糖を分離精製する精製手段と、
を備える、項２３に記載の削減装置。

項２５．項１１又は１２に記載の方法を行う廃棄物の削減システムであって、
前記溶解液を供給する溶解液供給工程と、
前記多糖を供給する多糖供給工程と、
前記溶解液と前記多糖とを混合する混合工程と、
を備える、削減システム。

項２６．さらに、
前記混合工程によって得られた単糖又はオリゴ糖と、不溶の廃棄物とを分離する分離工程と、
前記分離工程によって分離された単糖又はオリゴ糖を水に溶解させて糖液とする溶解工程と、
前記溶解工程によって得られた糖液から、単糖又はオリゴ糖を分離精製する精製工程と、

を備える、項 25 に記載の削減システム。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、セルロースをはじめとする多糖を酸性かつ穏和な条件で溶解させる方法、及びセルロースをはじめとする多糖を酸性かつ穏和な条件で単糖又はオリゴ糖へと変換できる方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」ということもある）について、詳細に説明する。なお、以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明は本実施形態のみに限定されない。

[0023] 本明細書において、「含有」は、「含む (comprise)」、「実質的にのみからなる (consist essentially of)」、及び「のみからなる (consist of)」のいずれも包含する概念である。また、本明細書において、数値範囲を「A～B」で示す場合、A以上B以下を意味する。

[0024] 1. 溶解液

本発明の溶解液は、塩酸及び塩化亜鉛を含有し、前記塩酸中の塩化水素濃度が7～12mol/Lであり、前記塩化亜鉛の含有量が2～10mol/Lであり、前記塩酸中の塩化水素濃度と、前記塩化亜鉛の含有量との合計量が、13～20mol/Lである。

[0025] このような本発明の溶解液は、糖化液、多糖溶解液等を包含する。本発明において、「糖化液」とは、多糖を加水分解して単糖又はオリゴ糖を製造することができる液を意味する。また、本発明において、「多糖溶解液」とは、多糖を溶解させることができる液を意味する。

[0026] 本発明は、このように、「糖化液」又は「多糖溶解液」を包含するものであるが、本明細書では、これら「糖化液」及び「多糖溶解液」をまとめて、単に「溶解液」と称することがある。

[0027] このような本発明の溶解液を採用することにより、穏和な条件で、セルロースをはじめとする多糖から、ほぼ定量的に、単糖又はオリゴ糖（特に単糖）を得ることができる。多糖としてセルロースを使用する場合には、セルロ

ースを主成分とする物質、例えば、綿、パルプ、レーヨン等を、穏和な条件でグルコースに転換することが可能である。さらに、本発明の溶解液は、その他の有機物、例えば廃木材中のリグニン等を含有していても穏和な条件で多糖類を溶解して糖を得ることができ、セルロースを含む植物バイオマス、例えば、間伐材や草刈り後の枯れ草、枯れ葉等様々なものから、糖類を穏和な条件で取り出すことが可能になると同時に、セルロースを除去された結果、廃棄物の量を削減することが可能である。同様に、例えばキトサンからはグルコサミンをほぼ定量的に得ることが可能である。得られた糖類はさらなる工程を経て、エタノールやメタン、合成化学品、食品及び食品添加物、医薬品等へと使用することが可能である。

[0028] (1-1) 多糖

本実施形態において、溶解液に対して溶解させる対象である多糖は、特に限定されず、天然由来品又は合成品（バイオマス及び人工の多糖）のいずれも採用できる。なかでも、本発明の溶解液は、溶解度の低い多糖であっても溶解させることができ、また、単糖又はオリゴ糖を製造することができる観点から、水に不溶性又は難溶性の多糖が好ましい。

[0029] このような水に不溶性又は難溶性の多糖は、水に対する溶解度が、通常0～15質量%、特に0～5質量%、さらに0～1質量%である多糖であることが好ましい。

[0030] 水に不溶性又は難溶性の多糖としては、例えば、セルロース；ヘミセルロース；セルロースの誘導体である酢酸セルロース等；キチン；キトサン；ムコ多糖類等が挙げられる。

[0031] 本実施形態では、水に不溶性又は難溶性の多糖以外の多糖も使用することができ、その他の多糖としては、例えば、アルギン酸、キサンタンガム、ジェランガム、ペクチン、カラギーナン、アラビアガム、スクシノグリカン、ガードラン、ローカストビーンガム、グァーガム、タラガム、タマリンドシードガム、プルラン、大豆多糖類、ゼラチン、寒天などの天然由来品、及びカルボキシメチルセルロース等の合成品が挙げられる。これらの多糖類は、

ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、及びカルシウム塩などの塩であってもよい。

[0032] 本実施形態において、本発明の溶解液に対して溶解させる対象となる多糖の形態は特に制約されない。

[0033] これらの多糖は、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。

[0034] 本実施形態においては、多糖を含む部位が本発明の溶解液に接触可能な状態であれば、多糖を含む物質、並びに廃棄物の形態に特に制約はない。このような物質並びに廃棄物としては、例えば以下のものが含まれる。

(1) 植物由来：陸生植物由来のもの（紙、パルプ、綿、レーヨン、木材、落ち葉、枯れ草等）やその断片、端材、廃棄物等；海生植物由来のもの（海藻等）やその断片、端材、廃棄物等

(2) 動物由来：陸生動物由来のもの（獣毛、体毛、昆虫の死骸、皮膚や爪の落屑等）やその断片、端材、廃棄物等；海生動物由来のもの（鱗片、甲殻等）やその断片、端材、廃棄物等

(3) 合成品：セルロース及びそれを含む製品（セルロース強化プラスチック等）やその断片、端材、廃棄物等；酢酸セルロース及びそれを含む製品（タバコフィルター等）やその断片、端材、廃棄物等；カルボキシメチルセルロース等の誘導体及びそれを含む製品やその断片、端材、廃棄物等。

[0035] 上記の多糖を含む物質、並びに廃棄物、多糖類以外の物質を含有してもよい。

[0036] 多糖以外の物質は溶解液に対する溶解性は、廃棄物削減の観点からは不溶分が減少すればよいと問われない。溶解液に不溶な成分は固体として、ろ過や遠心分離等公知の固液分離技術によって分離することができ、しかる後に再利用や焼却等の適切な処理が行われる。

[0037] 本発明の溶解液は、採用する用途や要求特性によっても異なるが、混合所期に粘性を過度に上昇させにくく攪拌しやすくする観点からは、上記した多糖を、例えば、室温（25℃）において、0.01～50質量%、好ましく

は0.1～30質量%の濃度で溶解させることができ、その後、単糖又はオリゴ糖を製造することが可能である。

[0038] (1-2) 塩酸

本実施形態では、塩酸としては、上記した多糖が溶解せずに懸濁したままとなることを抑制しやすく、十分に溶解させやすいとともに、発煙を抑制しやすく操作性を向上させやすい観点から、塩化水素濃度が7～12mol/L、好ましくは8～12mol/Lである塩酸を使用する。塩酸の塩化水素濃度が7mol/L未満では、多糖（特に水に不溶性又は難溶性の多糖）を溶解させることができず、単糖又はオリゴ糖を製造することができない。また、塩酸の塩化水素濃度が12mol/Lをこえる塩酸を入手することは困難である。このように、十分に高濃度の塩酸を使用することにより、溶解度の低い多糖を溶解させ、十分に加水分解を進行させることができる。なお、塩酸の塩化水素濃度は、本発明の溶解液を多糖と混合した後には、多糖を溶解させることによって低くなりやすい。このため、本発明の溶解液における塩酸の塩化水素濃度は、多糖と混合する前の濃度を意味する。

[0039] また、塩酸の塩化水素含有量は、本発明の溶解液を100質量%として、15～30質量%が好ましく、15～25質量%がより好ましい。塩酸の塩化水素含有量をこの範囲とすることで、溶解度の低い多糖も溶解させやすく、十分に加水分解を進行させやすい。

[0040] (1-3) 塩化亜鉛

本発明の溶解液中に含まれる塩化亜鉛は、無水物、水和物及び水溶液のいずれを用いることもできる。

[0041] 本実施形態では、塩化亜鉛の含有量は、上記した多糖が溶解せずに懸濁したままとなることを抑制しやすく、十分に溶解させやすい観点から、上記した塩酸中の塩化水素1モルに対して、0.1～3.0モルが好ましく、0.5～2.0モルがより好ましい。

[0042] 本発明の溶解液は、塩化亜鉛の含有量は、特に制限されるわけではないが、上記した多糖が溶解せずに懸濁したままとなることを抑制しやすく、十分

に溶解させやすい観点から、 $2 \sim 10 \text{ mol/L}$ が好ましく、 $3 \sim 8 \text{ mol/L}$ がより好ましい。

[0043] 本発明の溶解液は、塩化亜鉛の含有量は、特に制限されるわけではないが、上記した多糖が溶解せずに懸濁したままとなることを抑制しやすく、十分に溶解させやすい観点から、本発明の溶解液を100質量%として、20.0～61.5質量%が好ましく、30.0～45.0質量%がより好ましい。

[0044] なお、溶解工程における初期に、多糖を良好に分散させ、良好な溶解状態を得やすい観点では、塩化亜鉛の使用量は、上記した範囲内で多いほうが好ましいが、使用する塩酸の濃度が高い場合は、塩化亜鉛の濃度を低くすることも可能である。

[0045] (1-4) 触媒

本実施形態において、多糖の溶解後に、同じ温度で攪拌を続けても加水分解反応は進行するが、多糖の投入量を多くした場合は、反応の進行に伴い系中の水分子が少なくなり、徐々に溶解速度が低下することがある。このような場合には、反応を促進するために、本発明の溶解液中に少量の触媒を添加することもできる。

[0046] 本発明の溶解液において、使用できる触媒としては、上記した多糖が溶解せずに懸濁したままとなることを抑制しやすく、十分に溶解させやすい観点から、例えば、 α -ヒドロキシカルボン酸及び/又は α -ヒドロキシスルホン酸が好ましい。

[0047] このような触媒としては、具体的には、グリコール酸、乳酸等の α -ヒドロキシカルボン酸；ヒドロキシメタンスルホン酸、1-ヒドロキシエタンスルホン酸等の α -ヒドロキシスルホン酸等が挙げられる。

[0048] これらの触媒は、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。

[0049] 本発明の溶解液中に触媒を含ませる場合、触媒の含有量は、特に制限されるわけではないが、反応の進行に伴って溶解速度が低下しにくい観点から、

上記した塩化亜鉛 1 モルに対して、0.0001～1 モルが好ましく、0.0005～0.1 モルがより好ましい。

[0050] (1-5) 溶解液

本発明の溶解液は、上記のとおり、塩酸中の塩化水素濃度が 7～12 mol/L であり、塩化亜鉛の含有量が 2～10 mol/L であるが、これらの合計量、つまり、塩酸中の塩化水素濃度と塩化亜鉛の含有量との合計量は、13～20 mol/L、好ましくは 14～19 mol/L、より好ましくは 15～18 mol/L である。塩酸中の塩化水素濃度と塩化亜鉛の含有量との合計量が 13 mol/L 未満では、多糖（特に水に不溶性又は難溶性の多糖）を溶解させることができず、単糖又はオリゴ糖を製造することができない。また、塩酸中の塩化水素濃度と塩化亜鉛の含有量との合計量が 20 mol/L をこえる溶解液を製造することは困難である。

[0051] 本発明の溶解液は、温和な条件で、多糖を溶解させ、単糖又はオリゴ糖を製造することが可能であるが、糖類（単糖又はオリゴ糖）の収率を低下させるべく、多糖の転化率を向上させやすい観点からは、20～100℃が好ましく、30～80℃がより好ましい。

[0052] 2. 組成物

本発明の組成物は、塩酸、塩化亜鉛、並びに単糖若しくはオリゴ糖を含有する。また、本発明の組成物は、必要に応じて、触媒を含有することもできる。

[0053] 上記した本発明の溶解液によれば、温和な条件で、多糖を溶解させ、多糖から単糖又はオリゴ糖を製造することができる。

[0054] このため、本発明の溶解液に対して多糖を添加し、後述の本発明の方法（又は製造方法）によれば、本発明の溶解液に対して単糖又はオリゴ糖が添加された溶液、つまり、塩酸、塩化亜鉛、単糖若しくはオリゴ糖、並びに必要に応じて触媒を含有する組成物が製造され得る。つまり、本発明の組成物は、本発明の溶解液と多糖とを混合する（より具体的には、濃度が 7～12 mol/L である塩酸と、塩化亜鉛と、多糖と、必要に応じて触媒とを、塩化

亜鉛含有量が2～10mol/L、塩酸中の塩化水素濃度と塩化亜鉛の含有量との合計量が13～20mol/Lとなるように混合する）ことによって得ることができる。

[0055] このような本発明の組成物によれば、例えば、有機溶剤による晶析等によって、単糖又はオリゴ糖を簡便に分離することが可能である。

[0056] (2-1) 塩酸

塩酸は、上記した本発明の溶解液において説明したものを採用することができ、含有量についても同等とすることが可能である。

[0057] なお、本実施形態では、多糖と混合する前の溶解液中における塩酸の塩化水素濃度が7～12mol/Lであることが好ましいものの、多糖と混合した後に、加水分解をさせるために水を添加することができるため、最終的に得られる本発明の組成物中の塩化水素濃度は、より少なくすることが可能である。このため、最終的に得られる本発明の組成物中の塩化水素濃度は、0.5～10mol/Lが好ましく、1～8mol/Lがより好ましい。

[0058] (2-2) 塩化亜鉛

塩化亜鉛は、上記した本発明の溶解液において説明したものを採用することができ、含有量についても同等とすることが可能である。

[0059] (2-3) 単糖若しくはオリゴ糖

本発明の組成物に含まれる単糖若しくはオリゴ糖は、上記した本発明の溶解液に含まれる多糖に対応した単糖若しくはオリゴ糖である。

[0060] このような単糖としては、具体的には、グルコース、マンノース、ガラクトース、アラビノース、キシロース等の糖、グルクロン酸やマンヌロン酸等のウロン酸、グルコサミン等のアミノ糖等が挙げられ、オリゴ糖としては、具体的には、マルトース、セロビオース、スクロース、ラクトース等の二糖、さらにはこれらに上記単糖類がグリコシド結合した三糖、四糖等が挙げられる。

[0061] 本実施形態によれば、水に不溶性又は難溶性の多糖であったとしても、ほぼ定量的に、多糖を単糖又はオリゴ糖に変換することが可能であるため、本

発明の組成物中に含まれる単糖若しくはオリゴ糖の含有量は、上記した本発明の溶解液における多糖の含有量と同等とすることが可能である。

[0062] (2-4) 触媒

触媒は、上記した本発明の溶解液において説明したものを採用することができ、含有量についても同等とすることが可能である。

[0063] 3. 方法

本発明の製造方法（その1）は、本発明の溶解液の製造方法であって、
（1）濃度が7～12mol/Lである塩酸と、前記塩化亜鉛とを、前記塩化亜鉛の含有量が2～10mol/L、塩酸中の塩化水素濃度と塩化亜鉛の含有量との合計量が13～20mol/Lとなるように混合する工程を備える。

[0064] 塩酸と塩化亜鉛とを混合する方法は、特に制限されない。例えば、塩酸に、塩化亜鉛を添加することができる。この際、塩酸と塩化亜鉛との混合比は、各成分の含有量が上記した範囲となるように調整することができる。

[0065] また、上記した工程（1）の後、
（2）前記工程（1）で得られた混合物と触媒とを混合する工程を備えることもできる。

[0066] 工程（1）で得られた混合物と触媒とを混合する方法は、特に制限されない。例えば、工程（1）で得られた混合物に、触媒を添加することができる。この場合、触媒の含有量が、上記した範囲となるように調整することができる。

[0067] 次に、本発明の溶解液を用いた方法を説明する。

[0068] 本発明の製造方法（その2）は、単糖又はオリゴ糖を製造する方法であって、
上記した本発明の溶解液と、多糖とを混合する工程を備える。

[0069] 本発明の製造方法（その3）は、本発明の組成物を製造する方法であって、

上記した本発明の溶解液と、多糖とを混合する工程を備える。

[0070] 本発明の方法は、多糖を溶解させる方法であって、上記した本発明の溶解液と、多糖とを混合する工程を備える。

[0071] いずれにしても、上記した本発明の溶解液と、多糖とを混合する工程を、必須の工程として包含している。

[0072] 本発明の溶解液と、多糖とを混合する方法は、特に制限されない。例えば、本発明の溶解液に、多糖を攪拌しながら添加することができる。この際、本発明の溶解液と多糖との混合比は、各成分の含有量が上記した範囲となるように調整することができる。また、本発明の溶解液と、多糖とを混合する際に、別途上記した触媒を混合することもできる。この場合、本発明の溶解液中に含まれ得る触媒と、別途混合する触媒との合計量を、上記した含有量となるように調整することが好ましい。

[0073] なお、本発明の溶解液と多糖とを混合する際には、反応初期（混合初期）には粒子が膨潤し、溶出する高分子成分によって液の粘性が上昇し攪拌効率が低下することがある。この場合でも、攪拌を続ければ反応の進行と共に粘性が低下し攪拌効率は徐々に向上するが、反応初期（混合初期）から攪拌効率を高く維持しやすくするために、本発明の溶解液と多糖とを全て一度に混合するのではなく、本発明の溶解液に対して、多糖を少量ずつ添加することもできる。この場合、本発明の溶解液に対して、多糖を1～120分、特に5～60分かけて添加することが好ましい。

[0074] 混合する際の反応温度については、目的とする多糖の転化率と糖類（単糖又はオリゴ糖）の収率を勘案して任意に選択することができる。通常は、多糖の加水分解を十分に進行させやすく、生成した糖類（単糖又はオリゴ糖）のカラメル化が進行しにくく、液が褐変しにくく、糖類（単糖又はオリゴ糖）の収率を向上させやすいうえに、粘性を過度に高くしにくく反応効率が低下しにくいために多糖の転化率が低下しにくい観点から、反応温度は20～

100℃が好ましく、30～80℃がより好ましい。

[0075] 本実施形態において、反応時間については、目的とする多糖の転化率と糖類（単糖又はオリゴ糖）の収率を勘案して任意に選択することができる。通常は、多糖の加水分解を十分に進行させやすく、生成した糖類（単糖又はオリゴ糖）のカaramel化が進行しにくく、液が褐変しにくく、糖類（単糖又はオリゴ糖）の収率を向上させやすいうえに、多糖の転化率が低下しにくい観点から、反応時間は全体で1～24時間が好ましく、2～12時間がより好ましい。なお、本発明の溶解液を用いて、多糖を溶解させる場合は、混合時間は、1～120分、特に5～60分で十分である。

[0076] 本実施形態において、本発明の溶解液と多糖とを混合して多糖を溶解させた後は、同じ温度でそのまま攪拌を続けても加水分解反応は進行するため、単糖又はオリゴ糖を得ることが可能である。

[0077] ただし、多糖の投入量を多くする場合（例えば、多糖を液量の20～30質量％添加する場合）は、反応の進行に伴い系中の水分子が少なくなり、徐々に反応速度が低下することがある。このような場合には、反応を促進するために、反応開始から一定時間経過後に水を途中で投入することもできる。多糖の溶解直後は加水分解が十分に進行しておらず、高分子量成分が多く残存しているため、水を投入することでこれら高分子量成分が析出して糖類（単糖又はオリゴ糖）の収率が低下することを抑制しやすいため、水を途中で投入する場合は、本発明の溶解液と多糖とを混合した直後や、本発明の溶解液に多糖が溶解した直後ではなく、多糖が溶解してから30分～6時間、特に1～3時間経過（好ましくは攪拌）後に水を投入することが好ましい。

[0078] 上記のように水を追加投入した後は、そのままの温度で、必要に応じて攪拌させて一定時間反応を進行させてもよいが、同じく反応を促進するために、さらに温度を上昇させて反応を進行させることもできる。この場合の温度も、糖類（単糖又はオリゴ糖）の収率を低下させにくく、多糖の転化率を向上させやすいため、20～100℃が好ましく、30～80℃がより好ましい。ただし、水を追加投入する前の反応温度よりも高い温度とすることが好

ましい。

[0079] 本実施形態において、水を追加投入する場合、その後の反応時間については、多糖の加水分解を十分に進行させやすく、生成した糖類（単糖又はオリゴ糖）のカaramel化が進行しにくく、液が褐変しにくく、糖類（単糖又はオリゴ糖）の収率を向上させやすいうえに、多糖の転化率が低下しにくい観点から、反応時間は全体で0.5～12時間が好ましく、1～6時間がより好ましい。

[0080] 以上のような本発明の方法によれば、多糖が水に不溶性又は難溶性の多糖であったとしても、ほぼ定量的に、単糖又はオリゴ糖（好ましくは単糖）まで加水分解させることが可能である。

[0081] 以上のような本発明の方法によれば、ほぼ定量的に、多糖を単糖又はオリゴ糖（好ましくは単糖）まで加水分解させることが可能であることから、塩酸、塩化亜鉛、単糖若しくはオリゴ糖、並びに必要に応じて触媒を含有する、本発明の組成物を得ることができる。

[0082] このようにして得られる本発明の組成物は、そのまま使用することもできるが、公知の技術にて、塩酸、塩化亜鉛、及び必要に応じて触媒から糖類（単糖又はオリゴ糖）を分離して取り出すこともできる。また、糖類（単糖又はオリゴ糖）を分離する前に中和してもよいし、中和せずにそのまま分離工程に供してもよい。

[0083] 糖類（単糖又はオリゴ糖）を分離する前に中和する技術としては、例えば、使用した塩酸と等モルの塩基と、使用した塩化亜鉛の価数に応じた量（塩化亜鉛の場合は2モル倍）の水酸化物イオンを提供できる量の塩基を合わせた量の塩基水溶液を添加し、塩化亜鉛を難溶性の水酸化亜鉛として沈殿させ、これをろ過にて除去した後、水溶液中に残る塩をイオン交換樹脂やイオン交換膜等で除去して、糖類（単糖又はオリゴ糖）のみを含む水溶液とし、これを濃縮又は貧溶媒により晶析することで、固体として糖類（単糖又はオリゴ糖）を得ることができる。

[0084] 糖類（単糖又はオリゴ糖）を分離する前に中和する際に使用できる塩基は

、特に制限されるわけではなく、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；水酸化カルシウム、水酸化バリウム等のアルカリ土類金属水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩；炭酸カルシウム、炭酸バリウム等のアルカリ土類金属炭酸塩；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属炭酸水素塩；炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウム等のアルカリ土類金属炭酸水素塩；酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等のアルカリ金属酢酸塩；酢酸カルシウム、酢酸バリウム等のアルカリ土類金属酢酸塩等の、中和反応に一般的に用いられる塩基を用いることができる。

[0085] 塩基としては、アンモニアや有機アミン類等も使用することが可能であるが、塩化亜鉛中の亜鉛イオンと錯体を形成することを抑制しやすく、難溶性の水酸化亜鉛として沈殿させやすい観点からは、上記したアルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ土類金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩、アルカリ土類金属炭酸水素塩、アルカリ金属酢酸塩、アルカリ土類金属酢酸塩等を使用することが好ましい。

[0086] このようにして中和後にろ過し、次いで、水溶液中に残る塩をイオン交換樹脂やイオン交換膜等で除去して、糖類（単糖又はオリゴ糖）のみを含む水溶液とし、これを濃縮又は貧溶媒により晶析することで、固体として糖類（単糖又はオリゴ糖）を得ることができる。また、糖類（単糖又はオリゴ糖）のみを含む水溶液を直接アセトン等の有機溶媒に投入して、糖類（単糖又はオリゴ糖）を固体として得ることもできる。他にも、クロマトグラフィーによる分離や誘導体を経て分離するなど、公知のどの方法でも糖類（単糖又はオリゴ糖）を分離することができる。

[0087] 一方、中和せずに、糖類（単糖又はオリゴ糖）をそのまま分離する場合も、水溶液中に残る塩酸や塩化亜鉛をイオン交換樹脂やイオン交換膜等で除去して、糖類（単糖又はオリゴ糖）のみを含む水溶液とし、これを濃縮又は貧溶媒により晶析することで、固体として糖類（単糖又はオリゴ糖）を得ることができる。また、糖類（単糖又はオリゴ糖）のみを含む水溶液を直接アセ

トン等の有機溶媒に投入して、糖類（単糖又はオリゴ糖）を固体として得ることもできる。他にも、クロマトグラフィーによる分離や誘導体を経て分離するなど、公知のどの方法でも糖類（単糖又はオリゴ糖）を分離することができる。得られた糖類（単糖又はオリゴ糖）はそのまま用いることができ、目的とする純度あるいは構造異性体を得るために、再結晶等公知の精製工程を経てもよい。

[0088] このようにして糖類（単糖又はオリゴ糖）を得た後に、公知の方法でバイオ燃料を製造することもできる。バイオ燃料の製造方法は特に制限されず、常法により行うことができる。例えば、得られた糖類（単糖又はオリゴ糖）を所望の微生物で発酵させることができ、例えば、国際公開第2020/162502号、特開2011-254727号公報、特開2010-187656号公報、国際公開第2008/105618号等に記載の方法により、バイオ燃料を製造することができる。

[0089] なお、本実施形態においては、多糖が単糖まで加水分解されなくとも、単に多糖を低分子量化して水に可溶化させる技術としても用いることができる。この場合、多糖が溶解した後の希釈温度及び希釈水量を、低分子量化した生成物が沈殿しない範囲で調整することができる。また、希釈後の水溶液からの糖類回収や塩化亜鉛の除去は、上記の方法に準拠して行うことができる。

[0090] 4. 装置及びシステム

本実施形態においては、多糖を本発明の溶解液に混合する工程の前に特に処理を必要としない。一方、以下の示すような手段又は工程を備える装置やシステムを採用することで、バイオアルコール（バイオエタノール、バイオメタノール等）、バイオアルカン（バイオメタン、バイオエタン等）、合成化学品、食品、食品添加物、医薬品等へと変換することも可能である。

[0091] 本発明の方法を行う糖精製品の製造装置は、特に制限されるわけではないが、
前記溶解液を供給する溶解液供給手段と、

前記多糖を供給する多糖供給手段と、
前記溶解液と前記多糖とを混合する混合手段と、
を備えることができる。

[0092] 当該製造装置は、さらに、
触媒を供給する触媒供給手段
を備えることもできる。

[0093] 当該製造装置は、さらに、
前記混合手段によって得られた単糖又はオリゴ糖を分離する分離手段と、
前記分離手段によって分離された単糖又はオリゴ糖を水に溶解させて糖液とする溶解手段と、
を備えることもできる。

[0094] 当該製造装置は、さらに、
前記溶解手段によって得られた糖液を酵母又は化学反応によって変換させる変換手段と、
前記変換手段によって得られる生成物を分離精製する手段と、
を備えることもできる。

[0095] 本発明の方法を行う糖精製品の製造システムは、特に制限されるわけではないが、
前記溶解液を供給する溶解液供給工程と、
前記多糖を供給する多糖供給工程と、
前記溶解液と前記多糖とを混合する混合工程と、
を備えることができる。

[0096] 当該製造システムは、さらに、
触媒を供給する触媒供給工程
を備えることもできる。

[0097] 当該製造システムは、さらに、
前記混合手段によって得られた単糖又はオリゴ糖を分離する分離工程と、
前記分離手段によって分離された単糖又はオリゴ糖を水に溶解させて糖液と

する溶解工程と、
を備えることもできる。

[0098] 当該製造システムは、さらに、
前記溶解手段によって得られた糖液を酵母又は化学反応によって変換させる
変換工程と、
前記変換手段によって得られる生成物を分離精製する工程と、
を備えることもできる。

[0099] 本発明の方法を行う廃棄物の削減装置は、特に制限されるわけではないが、
前記溶解液を供給する溶解液供給手段と、
前記多糖を供給する多糖供給手段と、
前記溶解液と前記多糖とを混合する混合手段と、
を備えることができる。

[0100] 当該削減装置は、さらに、
前記混合手段によって得られた単糖又はオリゴ糖と、不溶の廃棄物とを分離
する分離手段と、
前記分離手段によって分離された単糖又はオリゴ糖を水に溶解させて糖液と
する溶解手段と、
前記溶解手段によって得られた糖液から、単糖又はオリゴ糖を分離精製する
精製手段と、
を備えることもできる。

[0101] 本発明の方法を行う廃棄物の削減システムは、特に制限されるわけではないが、
前記溶解液を供給する溶解液供給工程と、
前記多糖を供給する多糖供給工程と、
前記溶解液と前記多糖とを混合する混合工程と、
を備えることができる。

[0102] 当該削減システムは、さらに、

前記混合手段によって得られた単糖又はオリゴ糖と、不溶の廃棄物とを分離する分離工程と、

前記分離手段によって分離された単糖又はオリゴ糖を水に溶解させて糖液とする溶解工程と、

前記溶解手段によって得られた糖液から、単糖又はオリゴ糖を分離精製する精製手段と、

を備えることもできる。

[0103] これらの手段又は工程には、必要に応じて、公知の装置（手段）又はシステム（工程）を使用することができるが、本発明の効果を高めるものを選んで使うことが好ましい。

[0104] （４－１）溶解液供給手段／溶解液供給工程

本発明の溶解液を供給することができる手段又は工程であれば特に制限はなく、公知のものを採用することができる。

[0105] （４－２）多糖供給手段／多糖供給工程

多糖を供給することができる手段又は工程であれば特に制限はなく、公知のものを採用することができる。

[0106] （４－３）混合手段／混合工程

本発明の溶解液と、多糖と、必要に応じて触媒とを混合することができる手段又は工程、つまり、本発明の方法を行うことができる手段又は工程であれば特に制限はなく採用することができる。

[0107] （４－４）触媒供給手段／触媒供給工程

触媒を供給することができる手段又は工程であれば特に制限はなく、公知のものを採用することができる。

[0108] （４－５）分離手段／分離工程

本発明の組成物から糖類（単糖又は多糖）を分離することができるものであれば特に制限はなく採用することができる。具体的には、上記した本発明の方法において説明した分離方法を行うことができる手段又は工程を採用することができる。

[0109] なお、本発明の溶解液に不溶の固形分、例えば、木材中のリグニン等の不溶の廃棄物等が含まれている場合は、本発明の組成物から糖類（単糖又は多糖）を分離する前に、当該不溶固形分を除去する除去手段又は除去工程を実施することが好ましく、ろ過、遠心分離といった公知の技術を用いることができる。

[0110] （４－６）溶解手段／溶解工程

得られた糖類（単糖又は多糖）を水に溶解させることができるものであれば特に制限はなく採用することができる。

[0111] （４－７）変換手段／変換工程

得られた糖類（単糖又は多糖）を酵母又は化学反応によって変換させることができるものであれば特に制限はなく採用することができる。

[0112] 酵母によって発酵させる場合は、例えば、エタノール発酵能やメタン発酵能を有する酵母を用いて糖類をエタノールやメタンに変換させることができる。この場合、用いる酵母としては従来から糖類の発酵に用いられてきた酵母を特に制限なく使用できる。また、様々な用途に遺伝子工学的改質が行われ高機能性が付与された酵母も数多く存在するので、この発明の効果を高めるものを選んで使うことが好ましい。発酵によって得られたエタノールやメタンはそれぞれ蒸留や液化等の公知の技術で分離精製され得る。

[0113] 化学反応によって変換させる場合は、得られた糖類（単糖又は多糖）を適切な溶媒に溶解し、反応試剤との化学反応により目的物質へと変換させることができる。この場合、反応容器はステンレス、ガラス等公知のものから適切に選ぶことができる。攪拌方法についても公知の攪拌機、例えば攪拌羽やマグネティックスターラー等を用いることができる。

[0114] （４－８）精製手段／精製工程

糖類（単糖又は多糖）を酵母又は化学反応によって変換させた生成物を分離精製することができるものであれば特に制限はなく採用することができる。

実施例

[0115] 以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって制限されるものではない。

[0116] [試験例 1 : グルコースの同定及び純度算出]

グルコースを固体として得られた実施例においては、得られた固形物を約 0.100 g 秤量し、蒸留水に溶解して 1000 mL の液を調製した。この液を液体クロマトグラフィー質量分析計 (LC-MS ; Agilent 製 ESI-四重極質量分析計) を用いて分析した。カラムは SHODEX NH2P50 (昭和電気 (株)) を用い、移動相はアセトニトリル : 0.5 質量 % アンモニア水溶液 = 80 : 20 (体積比) とし、40℃ で分析を行った。同定は質量分析によって行い、定量については、予め市販のグルコース (富士フィルム和光純薬 (株) 製) を蒸留水に 10 ppm、100 ppm 及び 1000 ppm に溶解させた液を用いて作成した検量線によった。これらの実施例においてはいずれも、得られた固形物は純度 98% 以上のグルコースであった。グルコースを固体として得られなかった実施例については、得られたオイルをメスシリンダー中で 1800 mL にメスアップした後さらに 10 倍希釈し (用いたセルロースがすべてグルコースになっていたと仮定した場合 100 ppm に相当)、上記検量線を用いて定量することで収率を算出した。

[0117] [試験例 2 : 糖混合物の同定]

実施例 11 において得られたオイルを約 0.100 g 秤量し、蒸留水に溶解して 1000 mL の液を調製した。この液を液体クロマトグラフィー質量分析計 (LC-MS ; Agilent 製 ESI-四重極質量分析計) を用いて分析した。カラムは SHODEX NH2P50 (昭和電気 (株)) を用い、移動相はアセトニトリル : 0.5 質量 % アンモニア水溶液 = 80 : 20 (体積比) とし、40℃ で分析を行った。同定は液体クロマトグラフィー質量分析計の手順書に分析例として記載されている、糖混合物クロマトグラムを参照し、保持時間及び質量分析により、グルコース、マンノース、アラビノース及びキシロースが同定された。

[0118] [試験例3：N-アセチルグルコサミンの同定及び純度算出]

実施例12において得られた固形物を約0.100g秤量し、蒸留水に溶解して1000mLの液を調製した。この液を液体クロマトグラフィー質量分析計(LC-MS; Agilent製ESI-四重極質量分析計)を用いて分析した。カラムはSHODEX NH2P50(昭和電工(株))を用い、移動相はアセトニトリル:0.5質量%アンモニア水溶液=80:20(体積比)とし、40℃で分析を行った。同定は質量分析によって行い、定量については、予め市販のN-アセチルグルコサミン(富士フィルム和光純薬(株)製)を蒸留水に10ppm、100ppm及び1000ppmに溶解させた液を用いて作成した検量線によった。得られた固形物は純度98%以上のN-アセチルグルコサミンであった。

[0119] [実施例1]

12N(12mol/L)塩酸水溶液(富士フィルム和光純薬(株))25gに、塩化亜鉛(富士フィルム和光純薬(株))15gを溶解した液を調製して40℃に加温し、実施例1の溶解液を得た。得られた溶解液の体積は25.0mLであり、塩化水素濃度は、12mol/L(21.9質量%)、塩化亜鉛濃度は、4mol/L(37.5質量%)であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素1モルに対して0.33モルであった。

[0120] 得られた溶解液に、粉末セルロース(富士フィルム和光純薬(株); 水に対する溶解度0.001g/100mL未満)8.2gを攪拌しながら10分かけて投入し、粉末セルロースを溶解させた。得られた粘稠な液体を引き続き40℃で2時間攪拌し、さらに、水31.5gを投入して、温度を60℃に加温してさらに2時間攪拌し、実施例1の組成物を得た。得られた組成物において、塩化水素濃度は、9.7mol/L(10.0質量%)、塩化亜鉛濃度は、1.8mol/L(14.9質量%)であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素1モルに対して0.6モルであった。

[0121] 得られた溶液(組成物)から減圧下に水を除去した後、残った油状物をアセトン(富士フィルム和光純薬(株))400mLで希釈した。析出した固

体をろ取し、100 mLの水に溶かして、 $0.45\ \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターにてろ過後、水を蒸発させて生成物であるグルコースを固体として7.5 g（収率86%）得た。

[0122] [実施例2]

11 N ($11\ \text{mol/L}$) 塩酸水溶液（富士フィルム和光純薬（株）12 N塩酸より調製）5 gに、塩化亜鉛（富士フィルム和光純薬（株））4 gを溶解した液を調製して40℃に加温し、実施例2の溶解液を得た。得られた溶解液の体積は5.0 mLであり、塩化水素濃度は、 $11\ \text{mol/L}$ （19.1質量%）、塩化亜鉛濃度は、 $6\ \text{mol/L}$ （44.4質量%）であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素1モルに対して0.55モルであった。

[0123] 得られた溶解液に、粉末セルロース（富士フィルム和光純薬（株）；水に対する溶解度 $0.001\ \text{g/100 mL}$ 未満）1.6 gを攪拌しながら10分かけて投入し、粉末セルロースを溶解させた。得られた粘稠な液体を引き続き40℃で2時間攪拌し、さらに、水6.3 gを投入して、温度を60℃に加温してさらに2時間攪拌し、実施例2の組成物を得た。得られた組成物において、塩化水素濃度は、 $6.5\ \text{mol/L}$ （10.1質量%）、塩化亜鉛濃度は、 $3.5\ \text{mol/L}$ （23.6質量%）であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素1モルに対して0.55モルであった。

[0124] 得られた溶液（組成物）に $1\ \text{mol/L}$ 水酸化ナトリウム水溶液を添加した。この時、溶液のpHが、pH試験紙においてpH10と判定されるまで、溶液を攪拌しながら注意深く添加した。その後、析出した水酸化亜鉛の白色固体をろ別し、ろ液を陽イオン交換樹脂（オルガノ（株）製アンバーリストR15を1 N塩酸に浸漬し活性化したのちろ別したもの）、陰イオン交換樹脂（オルガノ（株）製アンバーライトRIRA-900を1 N水酸化ナトリウムに浸漬し活性化したのちろ別したもの）の順に接触させてナトリウムイオンおよび塩化物イオンを除去した後、減圧下にて水を留去することで粘稠なオイルを得た。このオイルをメスシリンダー中で1800 mLにメスアップした後10倍希釈した後LC-MSを用いて分析し、グルコースが収率

70%で生成していることを確認した。

[0125] [実施例3]

10N (10mol/L) 塩酸水溶液 (富士フィルム和光純薬 (株) 12N 塩酸より調製) 5g に、塩化亜鉛 (富士フィルム和光純薬 (株)) 3.3g を溶解した液を調製して40℃に加温し、実施例3の溶解液を得た。得られた溶解液の体積は5.0mLであり、塩化水素濃度は、10mol/L (19.0質量%)、塩化亜鉛濃度は、5mol/L (36.7質量%)であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素1モルに対して0.5モルであった。

[0126] 得られた溶解液に、粉末セルロース (富士フィルム和光純薬 (株)) ; 水に対する溶解度0.001g/100mL未満) 1.6gを攪拌しながら10分かけて投入した。得られた濁った粘稠な混合物を引き続き40℃で2時間攪拌し、さらに、水6.3gを投入して、温度を60℃に加温してさらに2時間攪拌し、実施例3の組成物を得た。得られた組成物において、塩化水素濃度は、5.7mol/L (9.8質量%)、塩化亜鉛濃度は、2.8mol/L (18.9質量%)であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素1モルに対して0.5モルであった。

[0127] 得られた溶液 (組成物) に1mol/L水酸化ナトリウム水溶液を添加した。この時、溶液のpHが、pH試験紙においてpH10と判定されるまで、溶液を攪拌しながら注意深く添加した。その後、析出した水酸化亜鉛の白色固体をろ別し、ろ液を陽イオン交換樹脂 (オルガノ (株) 製アンバーリストR15を1N塩酸に浸漬し活性化したのちろ別したもの)、陰イオン交換樹脂 (オルガノ (株) 製アンバーライトRIRA-900を1N水酸化ナトリウムに浸漬し活性化したのちろ別したもの) の順に接触させてナトリウムイオンおよび塩化物イオンを除去した後、減圧下にて水を留去することで粘稠なオイルを得た。このオイルをメスシリンダー中で1800mLにメスアップした後10倍希釈した後LC-MSを用いて分析し、グルコースが収率33%で生成していることを確認した。

[0128] [実施例4]

10N (10mol/L) 塩酸水溶液 (富士フィルム和光純薬 (株) 12N 塩酸から調製) 5g に塩化亜鉛 (富士フィルム和光純薬 (株)) 4g を溶解した液を調製して 40℃ に加温した。得られた溶解液の体積は 5.0mL であり、塩化水素濃度は、10mol/L (17.5 質量%)、塩化亜鉛濃度は、6mol/L (44.4 質量%) であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素 1 モルに対して 0.6 モルであった。さらに、ここに触媒であるグリコール酸 (富士フィルム和光純薬 (株)) 0.023g を投入し、実施例 4 の溶解液を得た。

[0129] 得られた溶解液に、粉末セルロース (富士フィルム和光純薬 (株)) ; 水に対する溶解度 0.001g/100mL 未満) 1.6g を攪拌しながら 10 分かけて投入し、粉末セルロースを溶解させた。得られた粘稠な液体を引き続き 40℃ で 2 時間攪拌し、実施例 4 の組成物を得た。得られた組成物において、塩化水素濃度は、10mol/L (14.9 質量%)、塩化亜鉛濃度は、6mol/L (37.7 質量%)、グリコール酸濃度は、0.006mol/L であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素 1 モルに対して 0.6 モル、グリコール酸濃度は、塩化亜鉛 1 モルに対して 0.001 モルであった。

[0130] 得られた溶液 (組成物) に 1mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を添加した。この時、溶液の pH が、pH 試験紙において pH 10 と判定されるまで、溶液を攪拌しながら注意深く添加した。その後、析出した水酸化亜鉛の白色固体をろ別し、ろ液を陽イオン交換樹脂 (オルガノ (株) 製アンバーリスト R15 を 1N 塩酸に浸漬し活性化したのちろ別したもの)、陰イオン交換樹脂 (オルガノ (株) 製アンバーライト R1RA-900 を 1N 水酸化ナトリウムに浸漬し活性化したのちろ別したもの) の順に接触させてナトリウムイオンおよび塩化物イオンを除去した後、減圧下にて水を留去することで白色固体を析出させた。この白色固体をろ取し、表面を少量のアセトンで洗浄して風乾することで固形物 (グルコース) を 1.8g (収率 98%) 得た。

[0131] [実施例 5]

11N (11mol/L) 塩酸水溶液 (富士フィルム和光純薬 (株) 12

N塩酸より調製) 5 g に、塩化亜鉛(富士フィルム和光純薬(株)) 4 g を溶解した液を調製して40℃に加温し、実施例2の溶解液を得た。得られた溶解液の体積は5.0 mLであり、塩化水素濃度は、11 mol/L (19.1質量%)、塩化亜鉛濃度は、6 mol/L (44.4質量%)であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素1モルに対して0.55モルであった。さらに、ここに触媒であるグリコール酸(富士フィルム和光純薬(株)) 0.017 g を投入し、実施例5の溶解液を得た。

[0132] 得られた溶解液に、粉末セルロース(富士フィルム和光純薬(株)) ; 水に対する溶解度0.001 g/100 mL未満) 1.6 g を攪拌しながら10分かけて投入し、粉末セルロースを溶解させた。得られた粘稠な液体を引き続き40℃で2時間攪拌し、実施例5の組成物を得た。得られた組成物において、塩化水素濃度は、11 mol/L (16.2質量%)、塩化亜鉛濃度は、6 mol/L (37.7質量%)、グリコール酸濃度は、0.004 mol/Lであり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素1モルに対して0.55モル、グリコール酸濃度は、塩化亜鉛1モルに対して0.0067モルであった。

[0133] 得られた溶液(組成物)に1 mol/L水酸化ナトリウム水溶液を添加した。この時、溶液のpHが、pH試験紙においてpH10と判定されるまで、溶液を攪拌しながら注意深く添加した。その後、析出した水酸化亜鉛の白色固体をろ別し、ろ液を陽イオン交換樹脂(オルガノ(株)製アンバーリストR15を1N塩酸に浸漬し活性化したのちろ別したもの)、陰イオン交換樹脂(オルガノ(株)製アンバーライトRIRA-900を1N水酸化ナトリウムに浸漬し活性化したのちろ別したもの)の順に接触させてナトリウムイオンおよび塩化物イオンを除去した後、減圧下にて水を留去することで白色固体を析出させた。この白色固体をろ取し、表面を少量のアセトンで洗浄して風乾することで固形物(グルコース)を1.7 g (収率96%)得た。

[0134] [実施例6]

10N (10 mol/L) 塩酸水溶液(富士フィルム和光純薬(株)) 12 N塩酸より調製) 5 g に、塩化亜鉛(富士フィルム和光純薬(株)) 3.3

g を溶解した液を調製して 40℃ に加温し、実施例 3 の溶解液を得た。得られた溶解液の体積は 5.0 mL であり、塩化水素濃度は、10 mol/L (19.0 質量%)、塩化亜鉛濃度は、5 mol/L (36.7 質量%) であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素 1 モルに対して 0.5 モルであった。さらに、ここに触媒であるグリコール酸 (富士フィルム和光純薬 (株)) 0.17 g を投入し、実施例 6 の溶解液を得た。

[0135] 得られた溶解液に、粉末セルロース (富士フィルム和光純薬 (株)) ; 水に対する溶解度 0.001 g/100 mL 未満) 1.6 g を攪拌しながら 10 分かけて投入し、粉末セルロースを溶解させた。得られた粘稠な液体を引き続き 40℃ で 2 時間攪拌し、実施例 6 の組成物を得た。得られた組成物において、塩化水素濃度は、10 mol/L (16.1 質量%)、塩化亜鉛濃度は、5 mol/L (31.1 質量%)、グリコール酸濃度は、0.04 mol/L であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素 1 モルに対して 0.5 モル、グリコール酸濃度は、塩化亜鉛 1 モルに対して 0.008 モルであった。

[0136] 得られた溶液 (組成物) に 1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を添加した。この時、溶液の pH が、pH 試験紙において pH 10 と判定されるまで、溶液を攪拌しながら注意深く添加した。その後、析出した水酸化亜鉛の白色固体をろ別し、ろ液を陽イオン交換樹脂 (オルガノ (株) 製アンバーリスト R15 を 1 N 塩酸に浸漬し活性化したのちろ別したもの)、陰イオン交換樹脂 (オルガノ (株) 製アンバーライト R1RA-900 を 1 N 水酸化ナトリウムに浸漬し活性化したのちろ別したもの) の順に接触させてナトリウムイオンおよび塩化物イオンを除去した後、減圧下にて水を留去することで白色固体を析出させた。この白色固体をろ取し、表面を少量のアセトンで洗浄して風乾することで固形物 (グルコース) を 1.5 g (収率 85%) 得た。

[0137] [実施例 7]

10 N (10 mol/L) 塩酸水溶液 (富士フィルム和光純薬 (株)) 12 N 塩酸から調製) 5 g に塩化亜鉛 (富士フィルム和光純薬 (株)) 4 g を溶解した液を調製して 40℃ に加温した。得られた溶解液の体積は 5.0 mL

であり、塩化水素濃度は、 10 mol/L （17.5質量%）、塩化亜鉛濃度は、 6 mol/L （44.4質量%）であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素1モルに対して0.6モルであった。さらに、ここに触媒であるグリコール酸（富士フィルム和光純薬（株））1.7gを投入し、実施例7の溶解液を得た。

[0138] 得られた溶解液に、粉末セルロース（富士フィルム和光純薬（株）；水に対する溶解度 0.001 g/100 mL 未満）1.6gを攪拌しながら10分かけて投入し、粉末セルロースを溶解させた。得られた粘稠な液体を引き続き 40°C で2時間攪拌し、実施例7の組成物を得た。得られた組成物において、塩化水素濃度は、 10 mol/L （14.9質量%）、塩化亜鉛濃度は、 6 mol/L （37.7質量%）、グリコール酸濃度は、 0.4 mol/L であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素1モルに対して0.6モル、グリコール酸濃度は、塩化亜鉛1モルに対して0.067モルであった。

[0139] 得られた溶液（組成物）に 1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を添加した。この時、溶液のpHが、pH試験紙においてpH10と判定されるまで、溶液を攪拌しながら注意深く添加した。その後、析出した水酸化亜鉛の白色固体をろ別し、ろ液を陽イオン交換樹脂（オルガノ（株）製アンバーリストR15を1N塩酸に浸漬し活性化したのちろ別したもの）、陰イオン交換樹脂（オルガノ（株）製アンバーライトRIRA-900を1N水酸化ナトリウムに浸漬し活性化したのちろ別したもの）の順に接触させてナトリウムイオンおよび塩化物イオンを除去した後、減圧下にて水を留去することで粘稠なオイルを得た。このオイルをメスシリンダー中で 1800 mL にメスアップした後10倍希釈した後LC-MSを用いて分析し、グルコースが収率71%で生成していることを確認した。

[0140] [実施例8]

8N（ 8 mol/L ）塩酸水溶液（富士フィルム和光純薬（株）12N塩酸から調製）25gに塩化亜鉛（富士フィルム和光純薬（株））30gを溶解した液を調製して 40°C に加熱した。得られた溶解液の体積は25.5m

Ｌであり、塩化水素濃度は、 8 mol/L （ 9.9% ）、塩化亜鉛濃度は、 8 mol/L （ 61.5% ）であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素１モルに対して 1.00 モルであった。さらに、ここに触媒であるグリコール酸（富士フィルム和光純薬（株）） 0.082 g を投入し、実施例８の溶解液を得た。

[0141] 得られた溶解液に、粉末セルロース（富士フィルム和光純薬（株）；水に対する溶解度 0.001 g/100 mL 未満） 8.2 g を攪拌しながら 10 分かけて投入し、粉末セルロースを溶解させた。得られた粘稠な液体を引き続き 40°C で 2 時間攪拌し、実施例８の組成物を得た。得られた組成物において、塩化水素濃度は、 8 mol/L （ 8.4% ）、塩化亜鉛濃度は、 8 mol/L （ 52.5% ）、グリコール酸濃度は、 0.08 mol/L であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素１モルに対して 1.00 モル、グリコール酸濃度は、塩化亜鉛１モルに対して 0.01 モルであった。

[0142] 得られた溶液（組成物）をアセトン（富士フィルム和光純薬（株）） 400 mL で希釈した。析出した固体をろ取し、 100 mL の水に溶かして、 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターにてろ過後、水を蒸発させて生成物であるグルコースを固体として 8.7 g （収率 89% ）得た。

[0143] [実施例９]

12 N （ 8 mol/L ）塩酸水溶液（富士フィルム和光純薬（株）） 5 g に塩化亜鉛（富士フィルム和光純薬（株）） 2.7 g を溶解した液を調製して 40°C に加温した。得られた溶解液の体積は 5.0 mL であり、塩化水素濃度は、 12 mol/L （ 23.4% ）、塩化亜鉛濃度は、 4 mol/L （ 35.1% ）であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素１モルに対して 0.33 モルであった。さらに、ここに触媒であるグリコール酸（富士フィルム和光純薬（株）） 0.017 g を投入し、実施例９の溶解液を得た。

[0144] 得られた溶解液に、粉末セルロース（富士フィルム和光純薬（株）；水に対する溶解度 0.001 g/100 mL 未満） 1.6 g を攪拌しながら 10 分かけて投入し、粉末セルロースを溶解させた。得られた粘稠な液体を引き

続き 40℃で2時間攪拌し、実施例9の組成物を得た。得られた組成物において、塩化水素濃度は、12 mol/L (19.9質量%)、塩化亜鉛濃度は、4 mol/L (29.8質量%)、グリコール酸濃度は、0.004 mol/Lであり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素1モルに対して0.33モル、グリコール酸濃度は、塩化亜鉛1モルに対して0.001モルであった。

[0145] 得られた溶液(組成物)に1 mol/L水酸化ナトリウム水溶液を添加した。この時、溶液のpHが、pH試験紙においてpH10と判定されるまで、溶液を攪拌しながら注意深く添加した。その後、析出した水酸化亜鉛の白色固体をろ別し、ろ液を陽イオン交換樹脂(オルガノ(株)製アンバーリストR15を1N塩酸に浸漬し活性化したのちろ別したもの)、陰イオン交換樹脂(オルガノ(株)製アンバーライトRIRA-900を1N水酸化ナトリウムに浸漬し活性化したのちろ別したもの)の順に接触させてナトリウムイオンおよび塩化物イオンを除去した後、減圧下にて水を留去することで白色固体を析出させた。この白色固体をろ取し、表面を少量のアセトンで洗浄して風乾することで固形物(グルコース)を1.7g(収率92%)得た。

[0146] [実施例10]

10N(10 mol/L)塩酸水溶液(富士フィルム和光純薬(株)12N塩酸から調製)5gに塩化亜鉛(富士フィルム和光純薬(株))4gを溶解した液を調製して40℃に加温した。得られた溶解液の体積は5.0mLであり、塩化水素濃度は、10 mol/L (17.5質量%)、塩化亜鉛濃度は、6 mol/L (44.4質量%)であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素1モルに対して0.6モルであった。さらに、ここに触媒であるグリコール酸(富士フィルム和光純薬(株))0.023gを投入し、実施例10の溶解液を得た。

[0147] 得られた溶解液に、パルプ製品であるキムワイプ(日本製紙クレシア(株)製)をハサミで約1cm角に切った碎片1.6gを攪拌しながら10分かけて投入し、キムワイプ片を溶解させた。得られた粘稠な液体を引き続き40℃で2時間攪拌し、実施例10の組成物を得た。得られた組成物において

、塩化水素濃度は、 10 mol/L （17.5質量%）、塩化亜鉛濃度は、 6 mol/L （44.4質量%）、グリコール酸濃度は、 0.006 mol/L であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素1モルに対して0.6モル、グリコール酸濃度は、塩化亜鉛1モルに対して0.001モルであった。

[0148] 得られた溶液（組成物）に 1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を添加した。この時、溶液のpHが、pH試験紙においてpH10と判定されるまで、溶液を攪拌しながら注意深く添加した。その後、析出した水酸化亜鉛の白色固体をろ別し、ろ液を陽イオン交換樹脂（オルガノ（株）製アンバーリストR15を1N塩酸に浸漬し活性化したのちろ別したもの）、陰イオン交換樹脂（オルガノ（株）製アンバーライトRIRA-900を1N水酸化ナトリウムに浸漬し活性化したのちろ別したもの）の順に接触させてナトリウムイオンおよび塩化物イオンを除去した後、減圧下にて水を留去することで白色固体を析出させた。この白色固体をろ取し、表面を少量のアセトンで洗浄して風乾することで固形物（グルコース）を1.7g（収率95%）得た。

[0149] [実施例11]

10N（ 10 mol/L ）塩酸水溶液（富士フィルム和光純薬（株）12N塩酸から調製）5gに塩化亜鉛（富士フィルム和光純薬（株））4gを溶解した液を調製して40℃に加温した。得られた溶解液の体積は5.0mLであり、塩化水素濃度は、 10 mol/L （17.5質量%）、塩化亜鉛濃度は、 6 mol/L （44.4質量%）であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素1モルに対して0.6モルであった。さらに、ここに触媒であるグリコール酸（富士フィルム和光純薬（株））0.023gを投入し、実施例11の溶解液を得た。

[0150] 得られた溶解液に、リグノセルロースである乾燥木粉（ミナベ化工（株）製）1.6gを攪拌しながら10分かけて投入し、乾燥木粉を分散させた。得られた濃褐色に濁った粘稠な混合物を引き続き40℃で2時間攪拌し、実施例11の組成物を得た。得られた組成物において、塩化水素濃度は、 10 mol/L （14.9質量%）、塩化亜鉛濃度は、 6 mol/L （37.7

質量%)、グリコール酸濃度は、 0.006 mol/L であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素1モルに対して0.6モル、グリコール酸濃度は、塩化亜鉛1モルに対して0.001モルであった。

[0151] 得られた溶液(組成物)に 1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を添加した。この時、溶液のpHが、pH試験紙においてpH10と判定されるまで、溶液を攪拌しながら注意深く添加した。その後、析出した水酸化亜鉛とリグニンが混合した濃褐色粉末をろ別し、ろ液を陽イオン交換樹脂(オルガノ(株)製アンバーリストR15を1N塩酸に浸漬し活性化したのちろ別したもの)、陰イオン交換樹脂(オルガノ(株)製アンバーライトRIRA-900を1N水酸化ナトリウムに浸漬し活性化したのちろ別したもの)の順に接触させてナトリウムイオンおよび塩化物イオンを除去した後、減圧下にて水を留去することで粘稠なオイルを1.0g(乾燥木粉に対する収率として60%)得た。このオイルをメスシリンダー中で1800mLにメスアップした後10倍希釈した後LC-MSを用いて分析し、グルコース、マンノース、アラビノース、キシロース等の単糖類が含まれていることを定性的に確認した。

[0152] [実施例12]

10N(10 mol/L)塩酸水溶液(富士フィルム和光純薬(株)12N塩酸から調製)25gに塩化亜鉛(富士フィルム和光純薬(株))20gを溶解した液を調製して40℃に加温した。得られた溶解液の体積は5.0mLであり、塩化水素濃度は、 10 mol/L (17.5質量%)、塩化亜鉛濃度は、 6 mol/L (44.4質量%)であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素1モルに対して0.6モルであった。さらに、ここに触媒であるグリコール酸(富士フィルム和光純薬(株))0.023gを投入し、実施例12の溶解液を得た。

[0153] 得られた溶解液に、キチン(富士フィルム和光純薬(株);水に対する溶解度 0.001 g/100 mL 未満)10.0gを攪拌しながら10分かけて投入し、キチンを溶解させた。得られた粘稠な液体を引き続き40℃で2

時間攪拌し、実施例 12 の組成物を得た。得られた組成物において、塩化水素濃度は、 10 mol/L (14.3 質量%)、塩化亜鉛濃度は、 6 mol/L (36.3 質量%)、グリコール酸濃度は、 0.006 mol/L であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素 1 モルに対して 0.6 モル、グリコール酸濃度は、塩化亜鉛 1 モルに対して 0.001 モルであった。

[0154] 得られた溶液 (組成物) をアセトン (富士フィルム和光純薬 (株)) 400 mL で希釈した。析出した固体をろ取し、 100 mL の水に溶かして、 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターにてろ過後、水を蒸発させて生成物であるグルコースを固体として 10.8 g (収率 95%) 得た。

[0155] [実施例 13]

9 N (9 mol/L) 塩酸水溶液 (富士フィルム和光純薬 (株)) 12 N 塩酸から調製) 5 g に塩化亜鉛 (富士フィルム和光純薬 (株)) 3.3 g を溶解した液を調製して 40°C に加温した。得られた溶解液の体積は 5.0 mL であり、塩化水素濃度は、 9 mol/L (16.1 質量%)、塩化亜鉛濃度は、 5 mol/L (39.8 質量%) であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素 1 モルに対して 0.55 モルであった。さらに、ここに触媒であるグリコール酸 (富士フィルム和光純薬 (株)) 0.19 g を投入し、実施例 13 の溶解液を得た。

[0156] 得られた溶解液に、粉末セルロース (富士フィルム和光純薬 (株)) ; 水に対する溶解度 $0.001\text{ g}/100\text{ mL}$ 未満) 1.6 g を攪拌しながら 10 分かけて投入した。得られた粘稠な混合物を引き続き 40°C で 2 時間攪拌し、実施例 13 の組成物を得た。得られた組成物において、塩化水素濃度は、 9 mol/L (13.5 質量%)、塩化亜鉛濃度は、 5 mol/L (33.4 質量%)、グリコール酸濃度は、 0.05 mol/L であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素 1 モルに対して 0.55 モル、グリコール酸濃度は、塩化亜鉛 1 モルに対して 0.01 モルであった。

[0157] 得られた混合物 (組成物) に 1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を添加した。この時、溶液の pH が、pH 試験紙において pH 10 と判定されるま

で、溶液を攪拌しながら注意深く添加した。その後、析出した水酸化亜鉛の白色固体をろ別し、ろ液を陽イオン交換樹脂（オルガノ（株）製アンバーリスト R 1 5 を 1 N 塩酸に浸漬し活性化したのちろ別したもの）、陰イオン交換樹脂（オルガノ（株）製アンバーライト R I R A - 9 0 0 を 1 N 水酸化ナトリウムに浸漬し活性化したのちろ別したもの）の順に接触させてナトリウムイオンおよび塩化物イオンを除去した後、減圧下にて水を留去することで粘稠なオイルを得た。このオイルをメスシリンダー中で 1 8 0 0 m L にメスアップした後 1 0 倍希釈した後 LC-MS を用いて分析し、グルコースが収率 1 0 % で生成していることを確認した。

[0158] [実施例 1 4]

7 N (7 m o l / L) 塩酸水溶液（富士フィルム和光純薬（株） 1 2 N 塩酸から調製） 5 g に塩化亜鉛（富士フィルム和光純薬（株）） 4 . 6 g を溶解した液を調製して 4 0 ° C に加温した。得られた溶解液の体積は 5 . 1 m L であり、塩化水素濃度は、 7 m o l / L (1 1 . 9 質量 %) 、塩化亜鉛濃度は、 7 m o l / L (4 7 . 9 質量 %) であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素 1 モルに対して 1 . 0 0 モルであった。さらに、ここに触媒であるグリコール酸（富士フィルム和光純薬（株）） 0 . 2 7 g を投入し、実施例 1 4 の溶解液を得た。

[0159] 得られた溶解液に、粉末セルロース（富士フィルム和光純薬（株）；水に対する溶解度 0 . 0 0 1 g / 1 0 0 m L 未満） 1 . 6 g を攪拌しながら 1 0 分かけて投入した。得られた粘稠な混合物を引き続き 4 0 ° C で 2 時間攪拌し、実施例 1 4 の組成物を得た。得られた組成物において、塩化水素濃度は、 9 m o l / L (1 0 . 2 質量 %) 、塩化亜鉛濃度は、 5 m o l / L (4 1 . 1 質量 %) 、グリコール酸濃度は、 0 . 0 5 m o l / L であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素 1 モルに対して 0 . 5 5 モル、グリコール酸濃度は、塩化亜鉛 1 モルに対して 0 . 0 1 モルであった。

[0160] 得られた混合物（組成物）に 1 m o l / L 水酸化ナトリウム水溶液を添加した。この時、溶液の p H が、 p H 試験紙において p H 1 0 と判定されるま

で、溶液を攪拌しながら注意深く添加した。その後、析出した水酸化亜鉛の白色固体をろ別し、ろ液を陽イオン交換樹脂（オルガノ（株）製アンバーリスト R 1 5 を 1 N 塩酸に浸漬し活性化したのちろ別したもの）、陰イオン交換樹脂（オルガノ（株）製アンバーライト R I R A - 9 0 0 を 1 N 水酸化ナトリウムに浸漬し活性化したのちろ別したもの）の順に接触させてナトリウムイオンおよび塩化物イオンを除去した後、減圧下にて水を留去することで粘稠なオイルを得た。このオイルをメスシリンダー中で 1 8 0 0 m L にメスアップした後 1 0 倍希釈した後 L C - M S を用いて分析し、グルコースが収率 8 % で生成していることを確認した。

[0161] [実施例 1 5]

1 1 N (1 1 m o l / L) 塩酸水溶液（富士フィルム和光純薬（株） 1 2 N 塩酸から調製） 5 g に塩化亜鉛（富士フィルム和光純薬（株）） 2 . 0 g を溶解した液を調製して 4 0 ° C に加温した。得られた溶解液の体積は 5 . 0 m L であり、塩化水素濃度は、 1 1 m o l / L (2 4 . 6 質量 %) 、塩化亜鉛濃度は、 3 m o l / L (2 8 . 5 質量 %) であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素 1 モルに対して 0 . 2 7 モルであった。さらに、ここに触媒であるグリコール酸（富士フィルム和光純薬（株）） 0 . 1 2 g を投入し、実施例 1 5 の溶解液を得た。

[0162] 得られた溶解液に、粉末セルロース（富士フィルム和光純薬（株）；水に対する溶解度 0 . 0 0 1 g / 1 0 0 m L 未満） 1 . 6 g を攪拌しながら 1 0 分かけて投入した。得られた粘稠な混合物を引き続き 4 0 ° C で 2 時間攪拌し、実施例 1 5 の組成物を得た。得られた組成物において、塩化水素濃度は、 1 1 m o l / L (2 0 . 0 質量 %) 、塩化亜鉛濃度は、 3 m o l / L (2 3 . 2 質量 %) 、グリコール酸濃度は、 0 . 0 3 m o l / L であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素 1 モルに対して 0 . 2 7 モル、グリコール酸濃度は、塩化亜鉛 1 モルに対して 0 . 0 1 モルであった。

[0163] 得られた混合物（組成物）に 1 m o l / L 水酸化ナトリウム水溶液を添加した。この時、溶液の p H が、 p H 試験紙において p H 1 0 と判定されるま

で、溶液を攪拌しながら注意深く添加した。その後、析出した水酸化亜鉛の白色固体をろ別し、ろ液を陽イオン交換樹脂（オルガノ（株）製アンバーリスト R 1 5 を 1 N 塩酸に浸漬し活性化したのちろ別したもの）、陰イオン交換樹脂（オルガノ（株）製アンバーライト R I R A - 9 0 0 を 1 N 水酸化ナトリウムに浸漬し活性化したのちろ別したもの）の順に接触させてナトリウムイオンおよび塩化物イオンを除去した後、減圧下にて水を留去することで粘稠なオイルを得た。このオイルをメスシリンダー中で 1 8 0 0 m L にメスアップした後 1 0 倍希釈した後 L C - M S を用いて分析し、グルコースが収率 8 % で生成していることを確認した。

[0164] [実施例 1 6]

8 N (8 m o l / L) 塩酸水溶液（富士フィルム和光純薬（株） 1 2 N 塩酸から調製） 2 5 g に塩化亜鉛（富士フィルム和光純薬（株）） 3 0 g を溶解した液を調製して 4 0 ° C に加温し、実施例 1 6 の溶解液を得た。得られた溶解液の体積は 5 . 0 m L であり、塩化水素濃度は、 8 m o l / L 、塩化亜鉛濃度は、 8 m o l / L であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素 1 モルに対して 1 . 0 0 モルであった。

[0165] 得られた溶解液に、木粉（ミナベ化工（株）；水溶性成分 1 0 % ） 8 . 2 g を攪拌しながら 1 0 分かけて投入し、木粉の成分のうちセルロース、ヘミセルロース等を溶解させた。得られた粘稠な液体を引き続き 4 0 ° C で 2 時間攪拌した後、水 3 1 . 5 g を投入して、温度を 6 0 ° C に加温してさらに 2 時間攪拌し、この溶液をろ過して不溶物を除去し、実施例 1 6 の組成物を得た。得られた組成物において、塩化水素濃度は、 4 m o l / L 、塩化亜鉛濃度は、 4 m o l / L 、糖類濃度は、 6 . 6 質量% であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素 1 モルに対して 1 . 0 0 モルであった。

[0166] 得られた溶液（組成物）から減圧下水を除去した後、残った油状物をアセトン（富士フィルム和光純薬（株）） 4 0 0 m L で希釈した。析出した固体をろ取し、 1 0 0 m L の水に溶かして、 0 . 4 5 μ m のメンブレンフィルターにてろ過後、水を蒸発させて生成物である糖（グルコース、マンノース、

アラビノース、キシロース混合物)を固体として5.7 g得ると共に不溶な固形分2.4 gを得た。

[0167] [実施例17]

8 N (8 mol/L) 塩酸水溶液 (富士フィルム和光純薬 (株) 12 N 塩酸から調製) 25 g に塩化亜鉛 (富士フィルム和光純薬 (株)) 30 g を溶解した液を調製して40℃に加温し、実施例17の溶解液を得た。得られた溶解液の体積は5.0 mLであり、塩化水素濃度は、8 mol/L、塩化亜鉛濃度は、8 mol/Lであり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素1モルに対して1.00モルであった。

[0168] 得られた溶解液に、粉末キチン (富士フィルム和光純薬 (株) ; 水に対する溶解度0.001 g/100 mL未満) 9.3 gを攪拌しながら10分かけて投入し、キチンを溶解させた。得られた粘稠な液体を引き続き40℃で15分攪拌した後、触媒であるグリコール酸 (富士フィルム和光純薬 (株)) 0.082 gを投入して、温度を40℃に保ったまま2時間攪拌し、実施例17の組成物を得た。得られた組成物において、塩化水素濃度は、8 mol/L、塩化亜鉛濃度は、8 mol/L、グリコール酸濃度は、0.04 mol/L、N-アセチルグルコサミン濃度は、16.6質量%であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素1モルに対して1.00モル、グリコール酸濃度は、塩化亜鉛1モルに対して0.005モルであった。

[0169] 得られた溶液 (組成物) をアセトン (和光純薬工業 (株)) 400 mLで希釈した。析出した固体をろ取り、100 mLの水に溶かして、0.45 μmのメンブレンフィルターにてろ過後、水を蒸発させて生成物であるN-アセチルグルコサミンを固体として9.8 g得た。

[0170] [実施例18]

10 N (10 mol/L) 塩酸水溶液 (富士フィルム和光純薬 (株) 12 N 塩酸から調製) 25 g に塩化亜鉛 (富士フィルム和光純薬 (株)) 22.5 g を溶解した液を調製して60℃に加温し、実施例15の溶解液を得た。得られた溶解液の体積は5.0 mLであり、塩化水素濃度は、10 mol/L

L、塩化亜鉛濃度は、 6 mol/L であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素1モルに対して0.60モルであった。

[0171] 得られた溶解液に、粉末セルロース（富士フィルム和光純薬（株）；水に対する溶解度 0.001 g/100 mL 未満）8.2gを攪拌しながら10分かけて投入し、粉末セルロースを溶解させた。得られた粘稠な液体を引き続き 60°C で8時間攪拌し、実施例15の組成物を得た。得られた組成物において、塩化水素濃度は、 10 mol/L 、塩化亜鉛濃度は、 6 mol/L であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素1モルに対して0.60モルであった。

[0172] 得られた溶液（組成物）をアセトン（富士フィルム和光純薬（株））400mLで希釈した。析出した固体をろ取し、100mLの水に溶かして、 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターにてろ過後、水を蒸発させて生成物であるグルコースを固体として得た。

[0173] [比較例1]

12N（ 12 mol/L ）塩酸水溶液（富士フィルム和光純薬（株））55gを 40°C に加熱し、比較例1の溶解液を得た。得られた溶解液において、塩化水素濃度は、 12 mol/L （37.0質量%）、塩化亜鉛濃度は、 0 mol/L であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素1モルに対して0モルであった。

[0174] 得られた溶解液に、粉末セルロース（富士フィルム和光純薬（株）；水に対する溶解度 0.001 g/100 mL 未満）8.2gを攪拌しながら10分かけて投入した。得られたスラリーを引き続き 40°C で2時間攪拌した後、水31.5gを投入して、温度を 60°C に加熱してさらに2時間攪拌し、比較例1の組成物を得た。得られた組成物において、塩化水素濃度は、 4 mol/L （23.8質量%）、塩化亜鉛濃度は、 0 mol/L 、セルロース及びグルコース濃度は、いずれも0質量%であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素1モルに対して0モルであった。

[0175] 得られたスラリー（組成物）をろ過し、固形物を3回水洗浄後、さらに3回エタノール洗浄して、 115°C で3時間乾燥した。得られた固形物は8.

2 g のセルロースであった。

[0176] [比較例 2]

7.5 質量%塩化亜鉛水溶液（富士フィルム和光純薬（株）塩化亜鉛から調製）5.5 g を 40℃ に加温し、比較例 2 の溶解液を得た。得られた溶解液において、塩化水素濃度は、0 mol/L、塩化亜鉛濃度は、8 mol/L（7.5 質量%）であった。

[0177] 得られた溶解液に、粉末セルロース（富士フィルム和光純薬（株）；水に対する溶解度 0.001 g/100 mL 未満）8.2 g を攪拌しながら 10 分かけて投入した。得られたスラリーを引き続き 40℃ で 2 時間攪拌した後、水 31.5 g を投入して、温度を 60℃ に加温してさらに 2 時間攪拌し、比較例 2 の組成物を得た。得られた組成物において、塩化水素濃度は、0 mol/L、塩化亜鉛濃度は、4.8 mol/L（39.5 質量%）、セルロース及びグルコース濃度は、いずれも 0 質量%であった。

[0178] 得られたスラリー（組成物）をろ過し、固形物を 3 回水洗浄後、さらに 3 回エタノール洗浄して、115℃ で 3 時間乾燥した。得られた固形物は 8.2 g のセルロースであった。

[0179] [比較例 3]

8 N（8 mol/L）塩酸水溶液（富士フィルム和光純薬（株）12 N 塩酸から調製）5 g に塩化亜鉛（富士フィルム和光純薬（株））2.7 g を溶解した液を調製して 40℃ に加温した。得られた溶解液の体積は 4.9 mL であり、塩化水素濃度は、8 mol/L（16.7 質量%）、塩化亜鉛濃度は、4 mol/L（35.0 質量%）であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素 1 モルに対して 0.5 モルであった。さらに、ここに触媒であるグリコール酸（富士フィルム和光純薬（株））0.17 g を投入し、比較例 1 の溶解液を得た。

[0180] 得られた溶解液に、粉末セルロース（富士フィルム和光純薬（株）；水に対する溶解度 0.001 g/100 mL 未満）1.6 g を攪拌しながら 10 分かけて投入した。得られた混合物を引き続き 40℃ で 2 時間攪拌し、比較

例 1 の組成物を得た。得られた組成物において、塩化水素濃度は、 8 mol/L （ 13.8% ）、塩化亜鉛濃度は、 4 mol/L （ 29.0% ）、グリコール酸濃度は、 0.04 mol/L であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素 1 モルに対して 0.50 モル、グリコール酸濃度は、塩化亜鉛 1 モルに対して 0.01 モルであった。

[0181] 得られた混合物に水 100 mL を加えて希釈してろ過し、残渣を少量のアセトンで洗浄して風乾させた結果、 1.6 g のセルロースが回収された。

[0182] [比較例 4]

6 N （ 6 mol/L ）塩酸水溶液（富士フィルム和光純薬（株） 12 N 塩酸から調製） 5 g に塩化亜鉛（富士フィルム和光純薬（株）） 4 g を溶解した液を調製して 40°C に加温した。得られた溶解液の体積は 5.1 mL であり、塩化水素濃度は、 6 mol/L （ 11.1% ）、塩化亜鉛濃度は、 6 mol/L （ 44.4% ）であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素 1 モルに対して 1.0 モルであった。さらに、ここに触媒であるグリコール酸（富士フィルム和光純薬（株）） 0.26 g を投入し、比較例 2 の溶解液を得た。

[0183] 得られた溶解液に、粉末セルロース（富士フィルム和光純薬（株）；水に対する溶解度 $0.001\text{ g}/100\text{ mL}$ 未満） 1.6 g を攪拌しながら 10 分かけて投入した。得られた混合物を引き続き 40°C で 2 時間攪拌し、比較例 2 の組成物を得た。得られた組成物において、塩化水素濃度は、 8 mol/L （ 9.4% ）、塩化亜鉛濃度は、 4 mol/L （ 37.7% ）、グリコール酸濃度は、 0.04 mol/L であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素 1 モルに対して 0.50 モル、グリコール酸濃度は、塩化亜鉛 1 モルに対して 0.01 モルであった。

[0184] 得られた混合物に水 100 mL を加えて希釈してろ過し、残渣を少量のアセトンで洗浄して風乾させた結果、 1.6 g のセルロースが回収された。

[0185] [比較例 5]

10 N （ 10 mol/L ）塩酸水溶液（富士フィルム和光純薬（株） 12

N塩酸から調製) 5 g に塩化亜鉛 (富士フィルム和光純薬 (株)) 1.3 g を溶解した液を調製して 40℃ に加温した。得られた溶解液の体積は 4.9 mL であり、塩化水素濃度は、10 mol/L (25.0 質量%)、塩化亜鉛濃度は、2 mol/L (20.6 質量%) であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素 1 モルに対して 0.2 モルであった。さらに、ここに触媒であるグリコール酸 (富士フィルム和光純薬 (株)) 0.26 g を投入し、比較例 3 の溶解液を得た。

[0186] 得られた溶解液に、粉末セルロース (富士フィルム和光純薬 (株)) ; 水に対する溶解度 0.001 g/100 mL 未満) 1.6 g を攪拌しながら 10 分かけて投入した。得られた混合物を引き続き 40℃ で 2 時間攪拌し、比較例 3 の組成物を得た。得られた組成物において、塩化水素濃度は、10 mol/L (19.9 質量%)、塩化亜鉛濃度は、2 mol/L (16.4 質量%)、グリコール酸濃度は、0.02 mol/L であり、塩化亜鉛濃度は、塩化水素 1 モルに対して 0.20 モル、グリコール酸濃度は、塩化亜鉛 1 モルに対して 0.01 モルであった。

[0187] 得られた混合物に水 100 mL を加えて希釈してろ過し、残渣を少量のアセトンで洗浄して風乾させた結果、1.6 g のセルロースが回収された。

[0188] [比較例 6]

8 N (8 mol/L) 塩酸水溶液 (富士フィルム和光純薬 (株)) 12 N 塩酸から調製) 25 g に塩化ナトリウム (富士フィルム和光純薬 (株)) 12.8 g を溶解した液を調製して 40℃ に加温し、比較例 6 の溶解液を得た。得られた溶解液において、塩化水素濃度は、8 mol/L、塩化ナトリウム濃度は、8 mol/L であり、塩化ナトリウム濃度は、塩化水素 1 モルに対して 1 モルであった。

[0189] 得られた溶解液に、粉末セルロース (富士フィルム和光純薬 (株)) ; 水に対する溶解度 0.001 g/100 mL 未満) 8.2 g を攪拌しながら 10 分かけて投入した。得られたスラリーを引き続き 40℃ で 2 時間攪拌した後、水 31.5 g を投入して、温度を 60℃ に加温してさらに 2 時間攪拌し、

比較例 6 の組成物を得た。得られた組成物において、塩化水素濃度は、 4 mol/L 、塩化ナトリウム濃度は、 4 mol/L 、セルロース濃度は、 $0\text{ 質量\%}$ であり、塩化ナトリウム濃度は、塩化水素 1 モルに対して 1 モルであった。

[0190] 得られたスラリー（組成物）をろ過し、固形物を 3 回水洗浄後、さらに 3 回エタノール洗浄して、 115°C で 3 時間乾燥した。得られた固形物は 8.2 g のセルロースであった。

[0191] [比較例 7]

8 N (8 mol/L) 塩酸水溶液（富士フィルム和光純薬（株） 12 N 塩酸から調製） 25 g に塩化カルシウム（富士フィルム和光純薬（株）） 24.3 g を溶解した液を調製して 40°C に加温し、比較例 7 の溶解液を得た。得られた溶解液において、塩化水素濃度は、 8 mol/L 、塩化カルシウム濃度は、 8 mol/L であり、塩化カルシウム濃度は、塩化水素 1 モルに対して 1 モルであった。

[0192] 得られた溶解液に、粉末セルロース（富士フィルム和光純薬（株）；水に対する溶解度 0.001 g/100 mL 未満） 8.2 g を攪拌しながら 10 分かけて投入した。溶解液調製中より著しい発熱と塩化水素ガスの発生が認められ、粉末セルロースを投入した結果、粘稠なゲルとして比較例 4 の組成物を得た。得られた組成物は流動性に乏しく塩化水素濃度、塩化カルシウム濃度およびセルロース濃度は測定不可能であった。

[0193] 得られたスラリー（組成物）をろ過し、固形物を 3 回水洗浄後、さらに 3 回エタノール洗浄して、 115°C で 3 時間乾燥した。得られた固形物は 8.2 g のセルロースであった。

[0194] [比較例 8]

8 N (8 mol/L) 塩酸水溶液（富士フィルム和光純薬（株） 12 N 塩酸から調製） 25 g に水酸化亜鉛（富士フィルム和光純薬（株）） 21.8 g を溶解した液を調製して 40°C に加温し、比較例 8 の溶解液を得た。得られた溶解液において、塩化水素濃度は、 0 mol/L 、水酸化亜鉛は一部が

塩酸によって塩化亜鉛に中和され、水酸化亜鉛と塩化亜鉛を合わせた合計の亜鉛濃度は、 8 mol/L であった。

[0195] 得られた溶解液に、粉末セルロース（富士フイルム和光純薬（株）；水に対する溶解度 0.001 g/100 mL 未満） 8.2 g を攪拌しながら10分かけて投入した。得られたスラリーを引き続き 40°C で2時間攪拌した後、水 31.5 g を投入して、温度を 60°C に加温してさらに2時間攪拌し、比較例5の組成物を得た。得られた組成物において、塩化水素濃度は、 0 mol/L 、水亜鉛濃度は、 8 mol/L 、セルロース濃度は、 $0\text{ 質量\%}$ であった。

[0196] 得られたスラリー（組成物）をろ過し、固形物を3回水洗浄後、さらに3回エタノール洗浄して、 115°C で3時間乾燥した。得られた固形物は 8.2 g のセルロースであった。

[0197]

[表1]

	基質	塩酸	金属塩		塩酸＋ 金属塩	金属塩／ 塩酸	触媒
		mol/L	種類	mol/L	mol/L	モル比	mol/L
実施例 1	セルロース	1 2	ZnCl ₂	4	1 6	0. 3 3	0
実施例 2	セルロース	1 1	ZnCl ₂	6	1 7	0. 5 5	0
実施例 3	セルロース	1 0	ZnCl ₂	5	1 5	0. 3 3	0
実施例 4	セルロース	1 0	ZnCl ₂	6	1 6	0. 6 0	0.006
実施例 5	セルロース	1 1	ZnCl ₂	6	1 7	0. 5 5	0.004
実施例 6	セルロース	1 0	ZnCl ₂	5	1 5	0. 3 3	0.04
実施例 7	セルロース	1 0	ZnCl ₂	6	1 6	0. 6 0	0.4
実施例 8	セルロース	8	ZnCl ₂	8	1 6	1. 0 0	0.006
実施例 9	セルロース	1 2	ZnCl ₂	4	1 6	0. 3 3	0.004
実施例 1 0	パルプ	1 0	ZnCl ₂	6	1 6	0. 6 0	0.006
実施例 1 1	木粉	1 0	ZnCl ₂	6	1 6	0. 6 0	0.006
実施例 1 2	キチン	1 0	ZnCl ₂	6	1 6	0. 6 0	0.006
実施例 1 3	セルロース	9	ZnCl ₂	5	1 4	0. 5 6	0.05
実施例 1 4	セルロース	7	ZnCl ₂	7	1 4	1. 0 0	0.07
実施例 1 5	セルロース	1 1	ZnCl ₂	3	1 4	0. 2 7	0.03
実施例 1 6	木粉	8	ZnCl ₂	8	1 6	1. 0 0	0
実施例 1 7	キチン	8	ZnCl ₂	8	1 6	1. 0 0	0.04
実施例 1 8	セルロース	1 0	ZnCl ₂	6	1 6	0. 6 0	0
比較例 1	セルロース	1 2	—	0	1 2	0	0
比較例 2	セルロース	0	ZnCl ₂	8	8	—	0
比較例 3	セルロース	8	ZnCl ₂	4	1 2	0. 5 0	0.04
比較例 4	セルロース	6	ZnCl ₂	6	1 2	1. 0 0	0.06
比較例 5	セルロース	1 0	ZnCl ₂	2	1 2	0. 2 0	0.02
比較例 6	セルロース	8	NaCl	8	1 6	1. 0 0	0
比較例 7	セルロース	8	CaCl ₂	8	1 6	1. 0 0	0
比較例 8	セルロース	8	Zn(OH) ₂	8	1 6	1. 0 0	0

[0198]

[表2]

	溶解／不溶	反応温度 (°C)	反応時間 (時間)	生成物	収率 (%)
実施例 1	溶解	60	8	グルコース	86
実施例 2	溶解	60	4	グルコース	70
実施例 3	一部溶解	60	8	グルコース	33
実施例 4	溶解	40	2	グルコース	98
実施例 5	溶解	40	2	グルコース	96
実施例 6	溶解	40	2	グルコース	85
実施例 7	溶解	40	2	グルコース	71
実施例 8	溶解	40	2	グルコース	89
実施例 9	溶解	40	2	グルコース	92
実施例 10	溶解	40	2	グルコース	95
実施例 11	一部溶解	40	2	糖混合物	60
実施例 12	溶解	40	2	N-アセチル グルコサミン	98
実施例 13	一部溶解	60	8	グルコース	10
実施例 14	一部溶解	60	8	グルコース	8
実施例 15	一部溶解	60	8	グルコース	8
実施例 16	一部溶解	40～60	4	糖混合物	60
実施例 17	溶解	40～60	4	N-アセチル グルコサミン	98
実施例 18	溶解	60	8	グルコース	86
比較例 1	不溶	40～60	4	—	—
比較例 2	不溶	40～60	4	—	—
比較例 3	不溶	60	8	—	—
比較例 4	不溶	60	8	—	—
比較例 5	不溶	60	8	—	—
比較例 6	不溶	40～60	4	—	—
比較例 7	不溶	40～60	4	—	—
比較例 8	不溶	40～60	4	—	—

請求の範囲

- [請求項1] 塩酸及び塩化亜鉛を含有し、
前記塩酸中の塩化水素濃度が $7 \sim 12 \text{ mol/L}$ であり、
前記塩化亜鉛の含有量が $2 \sim 10 \text{ mol/L}$ であり、
前記塩酸中の塩化水素濃度と、前記塩化亜鉛の含有量との合計量が、
 $13 \sim 20 \text{ mol/L}$ である、溶解液。
- [請求項2] 糖化液である、請求項1に記載の溶解液。
- [請求項3] 多糖溶解液である、請求項1に記載の溶解液。
- [請求項4] さらに、触媒を含有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の溶解液。
- [請求項5] 前記触媒が、 α -ヒドロキシカルボン酸及び／又は α -ヒドロキシスルホン酸を含有する、請求項4に記載の溶解液。
- [請求項6] 前記多糖が、セルロース、ヘミセルロース、酢酸セルロース、キチン、キトサン、ムコ多糖類、アルギン酸、キサントガム、ジェランガム、ペクチン、カラギーナン、アラビアガム、スクシノグリカン、ガードラン、ローカストビーンガム、グァーガム、タラガム、タマリンドシードガム、プルラン、大豆多糖類、ゼラチン、寒天及びカルボキシメチルセルロース、並びにこれらの塩よりなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1～5のいずれか1項に記載の溶解液。
- [請求項7] 前記塩化亜鉛の含有量が、前記塩酸中の塩化水素1モルに対して、0.1～3.0モルである、請求項1～6のいずれか1項に記載の溶解液。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の溶解液の製造方法であって、
(1) 濃度が $7 \sim 12 \text{ mol/L}$ である塩酸と、前記塩化亜鉛とを、
前記塩化亜鉛の含有量が $2 \sim 10 \text{ mol/L}$ となり、前記塩酸中の塩化水素濃度と前記塩化亜鉛の含有量との合計量が $13 \sim 20 \text{ mol/L}$ となるように混合する工程
を備える、製造方法。

- [請求項9] さらに、
(2) 前記工程(1)で得られた混合物と触媒とを混合する工程を備える、請求項8に記載の製造方法。
- [請求項10] 塩酸、塩化亜鉛、並びに単糖若しくはオリゴ糖を含有し、
請求項1～7のいずれか1項に記載の溶解液と多糖とを混合することにより得られる、組成物。
- [請求項11] 単糖又はオリゴ糖を製造する方法であって、
請求項1～7のいずれか1項に記載の溶解液と、多糖とを混合する工程を備える、製造方法。
- [請求項12] 多糖を溶解させる方法であって、
請求項1～7のいずれか1項に記載の溶解液と、多糖とを混合する工程を備える、方法。
- [請求項13] 請求項11又は12に記載の方法を行う糖精製品の製造装置であって、
前記溶解液を供給する溶解液供給手段と、
前記多糖を供給する多糖供給手段と、
前記溶解液と前記多糖とを混合する混合手段と、
を備える、製造装置。
- [請求項14] さらに、
触媒を供給する触媒供給手段を備える、請求項13に記載の製造装置。
- [請求項15] さらに、
前記混合手段によって得られた単糖又はオリゴ糖を分離する分離手段と、
前記分離手段によって分離された単糖又はオリゴ糖を水に溶解させて糖液とする溶解手段と、

を備える、請求項 1 3 又は 1 4 に記載の製造装置。

[請求項16]

さらに、

前記溶解手段によって得られた糖液を酵母又は化学反応によって変換させる変換手段と、

前記変換手段によって得られる生成物を分離精製する手段と、

を備える、請求項 1 5 に記載の製造装置。

[請求項17]

前記糖精製品が、バイオアルコール、バイオアルカン、合成化学品、食品、食品添加物、及び医薬品よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 3 ～ 1 6 のいずれか 1 項に記載の製造装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/033628

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C07H 1/00*(2006.01)i; *C13K 1/02*(2006.01)i

FI: C07H1/00; C13K1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07H1/00; C13K1/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	実験化学講座16 有機化合物の分析, 丸善株式会社, 1958, pp. 279-282, (MARUZEN CO., LTD.), non-official translation (The 16th Series of Experimental Chemistry, Analysis of Organic Compounds.) p. 279, lines 21, 22	1, 8
A		2-7, 9-17
A	US 2017/0226144 A1 (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 10 August 2017 (2017-08-10) examples	1-17
A	US 4452640 A (PURDUE RESEARCH FOUNDATION) 05 June 1984 (1984-06-05) examples	1-17
A	JP 2011-517552 A (BIOECON INTERNATIONAL HOLDING N.V.) 16 June 2011 (2011-06-16) examples	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 November 2023

Date of mailing of the international search report

21 November 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/033628**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2012/0108827 A1 (BIOECON INTERNATIONAL HOLDING N.V.) 03 May 2012 (2012-05-03) examples	1-17
A	WO 2013/110814 A1 (BIOECON INTERNATIONAL HOLDING N.V.) 01 August 2013 (2013-08-01) examples	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/033628

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2017/0226144	A1	10 August 2017	CN	107034317	A	
US	4452640	A	05 June 1984	(Family: none)			
JP	2011-517552	A	16 June 2011	US	2011/0060148	A1	
				examples			
				US	2014/0039208	A1	
				WO	2009/112588	A1	
				EP	2100972	A1	
				CA	2718145	A1	
				CN	102027138	A	
US	2012/0108827	A1	03 May 2012	US	2014/0135510	A1	
				WO	2010/106053	A2	
WO	2013/110814	A1	01 August 2013	US	2014/0331992	A1	
				EP	2620442	A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07H 1/00(2006.01)i; C13K 1/02(2006.01)i FI: C07H1/00; C13K1/02		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C07H1/00; C13K1/02		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	実験化学講座 16 有機化合物の分析, 丸善株式会社, 1958, pp. 279-282 第279頁第21, 22行	1, 8,
A		2-7, 9-17
A	US 2017/0226144 A1 (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 10.08.2017 (2017 - 08 - 10) examples	1-17
A	US 4452640 A (PURDUE RESEARCH FOUNDATION) 05.06.1984 (1984 - 06 - 05) examples	1-17
A	JP 2011-517552 A (バイオイーコン インターナショナル ホールディング エヌ. ブ イ.) 16.06.2011 (2011 - 06 - 16) 実施例	1-17
A	US 2012/0108827 A1 (BIOECON INTERNATIONAL HOLDING N.V.) 03.05.2012 (2012 - 05 - 03) examples	1-17
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 01.11.2023		国際調査報告の発送日 21.11.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 松澤 優子 4P 3036 電話番号 03-3581-1101 内線 3492

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2013/110814 A1 (BIOECON INTERNATIONAL HOLDING N.V.) 01.08.2013 (2013 - 08 - 01) examples	1-17

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/033628

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
US	2017/0226144	A1	10.08.2017	CN	107034317	A	
US	4452640	A	05.06.1984	(ファミリーなし)			
JP	2011-517552	A	16.06.2011	US	2011/0060148	A1	
				examples			
				US	2014/0039208	A1	
				WO	2009/112588	A1	
				EP	2100972	A1	
				CA	2718145	A1	
				CN	102027138	A	
US	2012/0108827	A1	03.05.2012	US	2014/0135510	A1	
				WO	2010/106053	A2	
WO	2013/110814	A1	01.08.2013	US	2014/0331992	A1	
				EP	2620442	A1	